



DEUTSCHES
PATENTAMT

- ②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 17 510.4
2. 5. 81
4. 2. 82

⑤ Int. Cl. 3:
C07 C 43/29
C 07 C 43/275
C 07 C 49/76
C 07 C 149/32
C 07 D 307/38
C 07 D 317/54
A 01 N 43/08
A 01 N 35/04
A 01 N 31/04
A 01 N 31/14

Document FP16
Appl. No. 10/584,403

③④ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
02.05.80 JP P55-057872 24.10.80 JP P55-148279

⑦① Anmelder:
Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Thomsen, D., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Nakatani, Kiyoshi, Tokyo, JP; Numata, Satoshi; Inoue, Tsuneo, Yokohama, Kanagawa, JP; Kokaka, Kenji, Fujisawa, Kanagawa, JP; Ishii, Tsutomu, Kawasaki, Kanagawa, JP; Toyama, Teruhiko; Tachibanan, Hajime, Chigasaki, Kanagawa, JP; Udagawa, Takatoshi; Gohbara, Masatoshi, Yokohama, Kanagawa, JP

DE 31 17 510 A1

⑤④ 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und solche Derivate enthaltende Insektizide und Akarizide

Die Erfindung bezieht sich auf 2-Arylpropyläther- oder thioäther-Derivate der allgemeinen Formel I

(1. Formel)

worin Ar für eine Arylgruppe, R für eine Methyl- oder Äthylgruppe, Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, B für eine Gruppe der allgemeinen Formel II

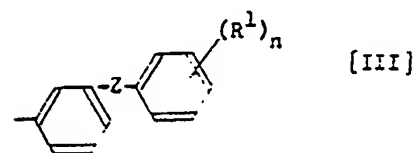
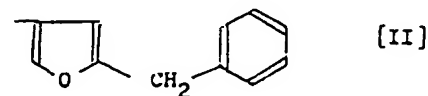
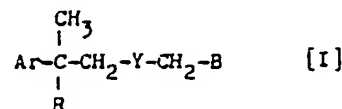
(2. Formel)

oder der allgemeinen Formel III

(3. Formel)

steht, worin Z für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carbonyl- oder Methylengruppe, R¹ für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder niedere Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn n 2 oder darüber ist, die Gruppen R¹ gleich oder verschieden sein können, und auch auf Verfahren zur Herstellung dieser Äther oder Thioäther und deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben ausgezeichnete insektizide und akarizide Wirkung, während ihre Toxizität sehr gering ist.

(31 17 510 - 04.02.1982)



DE 31 17 510 A1

BEST AVAILABLE COPY

Dr. D. Thomsen
&
W. Weinkauff

PATENTANWÄLTE

VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE EPO
MANDATAIRES AGREES PRES L OEB

Telefon (089) 53 02 11
53 02 12

Telex 524 303 xpert d

München:
Dr. rer. nat. D. Thomsen

Frankfurt/M.:
Dipl.-Ing. W. Weinkauff
(Fuchshohl 71)

cable expertia

D-8000 München 2

Kaiser-Ludwig-Platz 6 2. Mai 1981

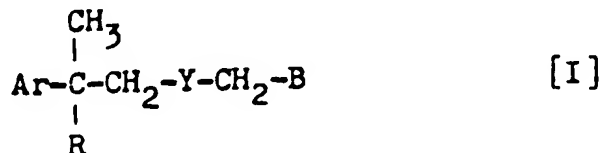
MITSUITOATSU CHEMICALS, INC.

Tokyo / Japan

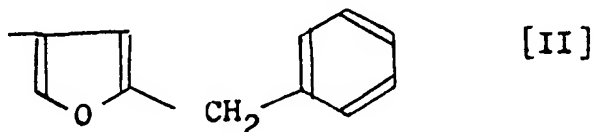
2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate,
Verfahren zu ihrer Herstellung und solche Derivate
enthaltende Insektizide und Akarizide

Patentansprüche

1. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate der
allgemeinen Formel I

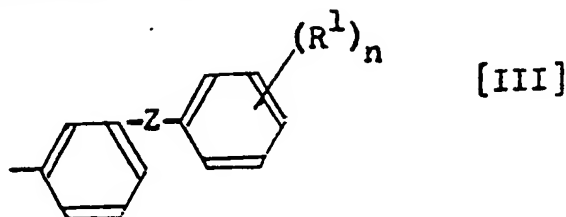


worin Ar für eine Arylgruppe, R für eine Methyl- oder
Äthylgruppe, Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,
B für eine Gruppe der allgemeinen Formel II



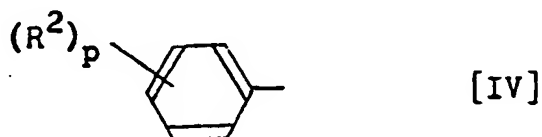
130065/0847

oder der allgemeinen Formel III



steht, worin Z für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carbonyl- oder Methylengruppe, R^1 für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder niedere Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn n 2 oder darüber ist, die Gruppen R^1 gleich oder verschieden sein können.

2. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 1, worin Ar in der allgemeinen Formel I durch die allgemeine Formel IV



wiedergegeben wird, worin R^2 für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder niedere Alkylgruppe oder niedere Halogenalkylgruppe oder niedere Alkoxygruppe oder niedere Halogenalkoxygruppe oder Methylendioxygruppe oder Niederalkylthiogruppe oder Nitril- oder Nitrogruppe steht und p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn p 2 oder mehr ist, die Gruppen R^2 gleich oder verschieden sein können.

3. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 1, worin R in der allgemeinen Formel I eine Methylgruppe ist.

4. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 2, worin R² in der allgemeinen Formel IV ein Halogenatom oder eine niedrigere Alkoxygruppe oder eine niedrigere Halogenalkoxygruppe ist.

5. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 1, worin Y in der allgemeinen Formel I ein Sauerstoffatom ist.

6. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 1, worin Z in der allgemeinen Formel III der allgemeinen Formel I ein Sauerstoffatom ist.

7. 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate nach Anspruch 1, worin R¹ in der allgemeinen Formel III der allgemeinen Formel I ein Wasserstoff- oder Halogenatom ist.

8. Verfahren zur Herstellung von 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivaten nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel V



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



worin Ar, R und B wie oben definiert sind und eine der Gruppen A und D für ein Halogenatom steht und die andere Gruppe eine Y-M-Gruppe ist, wobei Y wie oben definiert ist und M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallatom steht, oder beide Gruppen A und D für eine Hydroxylgruppe stehen, umgesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es für A der allgemeinen Formel V in der Bedeutung einer Y-M-Gruppe, worin Y und M wie oben definiert sind und D in der allgemeinen Formel VI ein Halogenatom ist, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es für A der allgemeinen Formel V in der Bedeutung eines Halogenatoms und D der allgemeinen Formel VI in der Bedeutung einer Y-H-Gruppe, worin Y wie oben definiert ist, durchgeführt und die Verbindung der allgemeinen Formel V mit der Verbindung der allgemeinen Formel VI in Gegenwart von Dimethylsulfoxid oder Sulfolan umgesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es für A und D in den allgemeinen Formeln V und VI in der

Bedeutung von Hydroxylgruppen durchgeführt wird.

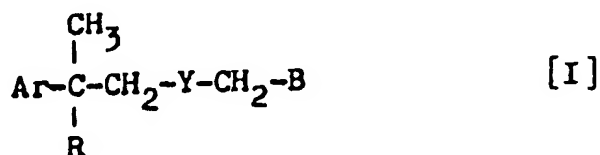
12. Insektizid und akarizid wirkendes Mittel mit wenigstens einem Vertreter aus der Gruppe der 2-Arylpropyläther- und -thioäther-Derivate der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als aktivem Bestandteil.

13. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einer pestizid wirksamen Menge, gegebenenfalls in Form eines insektizid und akarizid wirkenden Mittels gemäß Anspruch 12 zur Bekämpfung von Insektenbefall und/oder Milben.

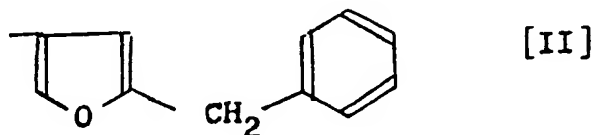
Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, diese neuen Verbindungen enthaltende Insektizide und Akarizide und die Verwendung dieser neuen Verbindungen zur Insekten- und Milbenbekämpfung.

Insbesondere werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate der allgemeinen Formel I geschaffen:



worin Ar für eine Arylgruppe, R für eine Methyl- oder Äthylgruppe, Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, B für eine Gruppe der allgemeinen Formel II

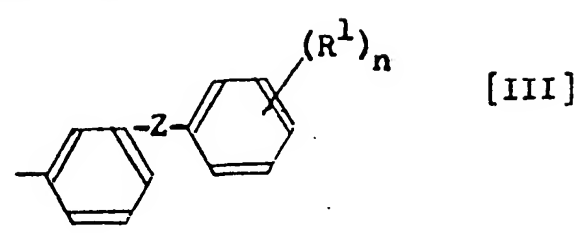


0-15-01

- 8 - 7

3117510

oder der allgemeinen Formel III

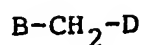


steht, worin Z für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carbonyl- oder Methylengruppe, R¹ für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine niedere Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn n 2 oder darüber ist, die Gruppen R¹ gleich oder verschieden sein können.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Verfahren zur Herstellung von 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivaten der obigen allgemeinen Formel I geschaffen, wonach eine Verbindung der allgemeinen Formel V



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



[VI]

worin Ar, R und B wie oben definiert sind und eine der Gruppen A und D für ein Halogenatom steht und die andere Gruppe eine Y-M-Gruppe ist, wobei Y wie oben definiert ist und M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallatom steht, oder beide Gruppen A und D für eine Hydroxylgruppe stehen, umgesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Insekten und Milben tötende Mittel geschaffen, die 2-Arylpropyläther der obigen allgemeinen Formel I und/oder 2-Arylpropylthioäther der obigen allgemeinen Formel I aufweisen.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht in der Verwendung der 2-Arylpropyläther-Derivate der obigen allgemeinen Formel I und/oder der 2-Arylpropylthioäther-Derivate der obigen allgemeinen Formel I zur Insekten- und Milbenbekämpfung.

Insektizide haben bei der Produktionssteigerung auf verschiedenen Gebieten der Landwirtschaft eine sehr wichtige

Rolle eingenommen. Die Entwicklung synthetischer organischer Landwirtschaftskemikalien hat die Ernährungssituation für den Menschen völlig verändert, und Landwirtschaftskemikalien haben bei der Verhinderung infektiöser Krankheiten auf dem Weg über Insektenplagen große Beiträge geleistet.

Die Verwendung von chlorhaltigen organischen Insektiziden, wie DDT und BHC, jedoch ist nun beschränkt, weil sie lange nach ihrer Anwendung noch in der Umgebung, in der sie angewandt wurden, bleiben. Als Ersatz für diese chlorhaltigen organischen Insektizide entwickelte insektizide Organophosphate und Carbamate finden nun auf verschiedenen Gebieten breite Verwendung, aber eine Vielzahl schädlicher Insekten, die gegenüber diesen Chemikalien Resistenz entwickelt haben, sind bereits aufgetreten, und in bestimmten Gebieten wachsen Insektenplagen heran, die kaum gesteuert werden können. Das Problem der Kontrolle oder Steuerung chemisch resistenter Insekten wird zunehmen und sehr ernst werden.

Für die Erhaltung und Entwicklung der bislang von der Menschheit aufgebauten Zivilisation ist es von Bedeutung, Nahrung in ausreichender Menge und stetig kontinuierlich zuzuführen, und um dieses Ziel zu erreichen, ist es unbedingt wünschenswert, Chemikalien mit ausgezeichneter insektizider Wirksamkeit zu entwickeln.

Vor einem solchen Hintergrund haben synthetische Pyrethroid-Insektizide Aufmerksamkeit erregt, da sie eine ausgezeichnete insektizide Wirksamkeit haben und sehr wirksam zur Steuerung von Schadinsekten sind, die gegenüber organischen Phosphaten oder Carbamaten Resistenz entwickelt haben, wobei sie gegenüber Mensch und Tier von geringer Toxizität sind. Diese synthetischen Pyrethroid-Insektizide haben jedoch den fatalen Fehler, daß die Toxizität gegenüber Fischen sehr hoch ist, und die Anwendungsbereiche dieser Chemikalien sind wegen diesem fatalen Mangel streng begrenzt. Ferner sind diese synthetischen Pyrethroid-Insektizide viel teurer als andere, bislang entwickelte synthetische Insektizide.

Diese Nachteile sollten bei zukünftig zu entwickelnden Landwirtschaftskemikalien beseitigt sein. Insbesondere will man Insektizide entwickeln, die einen hohen Sicherheitsgrad haben, rückstandslos zersetzt werden, damit keine Umweltvergiftung verursachen, bei der Kontrolle von Schadinsekten, die Resistenz gegenüber Insektiziden entwickelt haben, hochwirksam sind und mit geringen Kosten hergestellt werden.

Es wurden nun im Hinblick auf die Entwicklung von Insektiziden und Akariziden, die die obigen Erfordernisse erfüllen, Untersuchungen angestellt, und es wurde gefunden, daß spezielle 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivate hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aufweisen, hervorragend

schnell und nachhaltig wirken, nicht nur gegenüber Mensch und Tier, sondern auch gegenüber Fischen wenig toxisch sind und bei verhältnismäßig geringen Kosten geliefert werden können.

Die Forschung zur Erlangung aktiver Verbindungen und auch zur Bestätigung der insektiziden und akariziden Eigenschaften dieser Verbindungen wurde fortgesetzt, und es wurde gefunden, daß mit einer geeigneten Kombination von zwei Alkoholresten in den obigen Äther- oder Thioäther-Derivaten diese Verbindungen selektive und nicht-selektive Aktivitäten gegenüber Schadinsekten der Gattungen Coleoptera, Lepidoptera, Orthoptera, Hemiptera, Isoptera und Acarina besitzen können und diese Verbindungen ein breites insektizides Spektrum haben, und daß ausgezeichnete, insektizid wirkende Mittel mit sehr geringer Toxizität gegenüber Mensch und Tier aus diesen Verbindungen hergestellt werden können. Auch wurde gefunden, daß die meisten dieser Verbindungen gegenüber Fischen sehr wenig toxisch sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben eine aktive Struktur, die gänzlich verschieden von der herkömmlicher Landwirtschaftschemikalien ist. Sie haben ausgezeichnete insektizide Aktivität gegenüber solchen Insekten wie Fliegen, Mosquitos und Küchenschaben sowie landwirtschaftlichen Schadinsekten, wie Pflanzenhüpfern (planthoppers), Singzikaden, Würmern, Motten, Blatthaltern (leaf holders), Blattläusen,

Bohrwürmern und Milben, insbesondere gegenüber dem grünen Reisblatthüpfer, und ferner sind sie wirksam zur Kontrolle von Schadinsekten in gelagertem Korn, wie der Kornmilbe, der indischen Mehlmotte und dem Reis-Rüsselkäfer, tierparasitischen Milben und Läusen und anderen Schadinsekten. Ferner sind die erfindungsgemäßen Verbindungen ausgezeichnet, was die rasch wirkenden Eigenschaften und die Restaktivität betrifft, und haben einen "Ausschwemm-Effekt" (flushing effect). Weiter wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht nur tötend auf Schadinsekten, sondern auch abstoßend auf Schadinsekten, die auf Wirtstieren leben. Darüber hinaus haben die erfindungsgemäßen Verbindungen auch Wirkungen bei Untertauchanwendung und sind vorteilhaft, da die Phytotoxizität gegenüber Pflanzen der Gattung der Solanaceen, die bei Fenvalerat, einem typischen Vertreter synthetischer Pyrethroide, auftritt, überhaupt nicht beobachtet wird. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen von sehr geringer Toxizität gegenüber Säugetieren, und manche der erfindungsgemäßen Verbindungen haben eine hohe Sicherheit gegenüber Fischen und werden geeigneterweise zur Kontrolle von Schadinsekten in Reisfeldern und gegen Wasserschadinsekten, wie Mosquito - larven und Mücken, und auch in der Luft über großen Bezirken mit Seen, Sümpfen, Teichen und Flüssen, ohne die Gefahr der Vernichtung von Fischen angewandt.

So können die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenden insektiziden und akariziden Mittel auf verschie-

denen Gebieten sehr breit angewandt werden und haben eine hochgradig kontrollierende Wirkung gegenüber land- und gartenwirtschaftlichen Schadinsekten, Insekten in Lagergetreide, hygienisch bedenklichen Schadinsekten, Haushaltsschadinsekten, Forstschädlingen und Wasserschadinsekten. Ferner sind sie sehr sicher und können bei geringen Kosten in Form verschiedener Zusammenstellungen geliefert werden.

Die 2-Arylpropyläther- und -thioäther-Derivate der allgemeinen Formel I gemäß der Erfindung sind neue Verbindungen. Die Arylgruppe Ar umfaßt aromatische Kohlenwasserstoffgruppen, wie Phenyl, Naphthyl, Anthryl und Phenanthryl, die unsubstituiert oder mit gleichen oder verschiedenen Substituenten substituiert sein können, ausgewählt unter den folgenden Substituenten. Als Substituent kann erwähnt werden z.B. ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Halogenalkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Halogenalkoxygruppe, eine Cycloalkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine Alkenylgruppe, eine Halogenalkenylgruppe, eine Alkinylgruppe, eine Halogenalkinylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine Halogenalkenyloxygruppe, eine Alkinyloxygruppe, eine Halogenalkinyloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Halogenalkylthiogruppe, eine Alkylsulfoxylgruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxyalkoxygruppe, eine Alkenylthiogruppe, eine Alkylestergruppe, eine Halogenalkylestergruppe, eine Alkinylestergruppe, eine Alkenylestergruppe, eine Nitrogruppe, eine Nitrilgruppe, eine

Halogenalkylenylthiogruppe, eine Methylendioxygruppe, eine 3,4-Difluormethylendioxygruppe, eine 3,4-Difluoräthylen-dioxygruppe, eine 3,4-Trifluoräthylendioxygruppe und eine Polymethylengruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Unter industriellem Gesichtspunkt sind unsubstituierte Arylgruppen und mono- und polysubstituierte Arylgruppen mit gleichen oder verschiedenen Substituenten, ausgewählt unter einem Halogenatom, einer niederen Alkylgruppe, einer niederen Halogenalkylgruppe, einer niederen Alkoxygruppe, einer niederen Halogenalkoxygruppe, einer Methylendioxygruppe, einer niederen Alkylthiogruppe, einer Nitrilgruppe und einer Nitrogruppe, bevorzugt.

Spezielle Beispiele für die Arylgruppe sind nachfolgend erwähnt, wenngleich Arylgruppen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, nicht auf solche nachfolgend speziell genannten Beispiele beschränkt sind.

Als spezielle Beispiele für die Arylgruppe können genannt werden: eine Phenylgruppe, eine 4-Methylphenylgruppe, eine 3,4-Dimethylphenylgruppe, eine 4-Trifluormethylphenylgruppe, eine 3-Methylphenylgruppe, eine 3-Trifluormethylphenylgruppe, eine 4-Chlorphenylgruppe, eine 3,4-Dichlorphenylgruppe, eine 4-Nitrophenylgruppe, eine 4-Methylthiophenylgruppe, eine 4-Methoxyphenylgruppe, eine 3,4-Dimethoxyphenylgruppe, eine 3,4-Methylendioxyphenylgruppe, eine 4-Difluormethylthiophenylgruppe, eine 4-Trifluormethylthio-

phenylgruppe, eine 3,4-Difluormethylendioxyphenylgruppe, eine 4-Cyanophenylgruppe, eine 4-Fluorphenylgruppe, eine 4-Bromphenylgruppe, eine 3,4-Difluorphenylgruppe, eine 3,4-Dibromphenylgruppe, eine 4-Chlor-3-fluorphenylgruppe, eine 3-Chlor-4-fluorphenylgruppe, eine 3-Chlor-4-methylphenylgruppe, eine 3-Brom-4-chlorphenylgruppe, eine 4-Difluormethoxyphenylgruppe, eine 3,4-Bis(difluormethoxy)phenylgruppe, eine 4-Trifluormethoxyphenylgruppe, eine 3,4-Bis(trifluormethoxy)phenylgruppe, eine 4-Methoxy-3,5-dimethylphenylgruppe, eine 3,4-Trifluoräthylendioxyphenylgruppe, eine 4-tert.-Butylphenylgruppe, eine 4-Äthylphenylgruppe, eine 4-Isopropylphenylgruppe, eine 3,4-Difluoräthylendioxyphenylgruppe, eine 4-Isopropenylphenylgruppe, eine 4-Vinylphenylgruppe, eine 4-(2,2-Dichlorvinyl)phenylgruppe, eine 4-Chlor-3-methylphenylgruppe, eine 3-Brom-4-fluorphenylgruppe, eine 2-Naphthylgruppe, eine 3-Fluor-4-bromphenylgruppe, eine 4-Fluor-3-methylphenylgruppe, eine 3-Fluor-4-methylphenylgruppe, eine 3-Brom-4-methylphenylgruppe, eine 3,4-Diäthylphenylgruppe, eine 3,4-Diisopropylphenylgruppe, eine 3-Äthyl-4-methylphenylgruppe, eine 4-Isopropyl-3-methylphenylgruppe, eine 4-Methoxymethoxyphenylgruppe, eine 4-Methylsulfoxyphenylgruppe, eine 4-Allylphenylgruppe, eine 4-Acetylphenylgruppe, eine 4-Carboäthoxyphenylgruppe, eine 4-Äthoxyphenylgruppe, eine 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-7-yl-Gruppe, eine 3,5-Dichlor-4-methylphenylgruppe, eine Indan-5-yl-Gruppe, eine 4-Propargylphenylgruppe, eine 3-Methoxy-4-methylphenylgruppe, eine 4-Methoxymethylphenylgruppe,

eine 4-(1-Chloräthylen-1-yl)phenylgruppe, eine 4-(2-Chlorallyl)phenylgruppe, eine 4-Isobutyrylphenylgruppe, eine 4-Carbomethoxyphenylgruppe, eine 3-Nitro-4,5-dimethylphenylgruppe, eine 3-Äthoxy-4-bromphenylgruppe, eine 3-Chlor-4-methoxyphenylgruppe, eine 4-Brom-3-chlorphenylgruppe, eine 3,4-(Di-tert.-butyl)phenylgruppe, eine 4-Äthyl-3-methylphenylgruppe, eine 4-tert.-Butyl-3-methylphenylgruppe, eine 4-(1,1,2,2-Tetrafluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-(2,2-dichlorvinyl)oxyphenylgruppe, eine 4-(2,2,2-Trifluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-Pentafluoräthoxyphenylgruppe, eine 4-(Chlordifluormethoxy)phenylgruppe, eine 4-(Chlorfluormethoxy)phenylgruppe, eine 4-Dichlorfluormethoxyphenylgruppe, eine 4-(1,1-Difluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-(1,2,2-Trichlor-1,2-difluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-(2-Brom-1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-(2-Propinyloxy)phenylgruppe, eine 4-(1-Propinyloxy)phenylgruppe, eine 4-Allyloxyphenylgruppe, eine 4-Äthinyloxyphenylgruppe, eine 4-(2-Chloräthinylen)phenylgruppe, eine 4-(n-Propoxy)phenylgruppe, eine 4-(Isopropoxy)phenylgruppe, eine 4-Cyclopentyl-oxyphenylgruppe, eine 4-(n-Pentyloxy)phenylgruppe, eine 4-Isobutoxyphenylgruppe, eine 4-Jodphenylgruppe, eine 4-Vinyloxyphenylgruppe, eine 4-Biphenylgruppe, eine 4-(n-Butoxy)phenylgruppe, eine 4-(sec.-Butoxy)phenylgruppe, eine 6-Methyl-2-naphthylgruppe, eine 4-Phenoxyphenylgruppe, eine 4-(2-Jod-1,1-difluoräthoxy)phenylgruppe, eine 4-Cyclohexyl-oxyphenylgruppe, eine 3-Chlor-4-äthoxyphenylgruppe, eine 4-Äthoxymethoxyphenylgruppe, eine 4-Äthoxymethylphenylgruppe,

eine 4-Äthoxyäthoxyphenylgruppe, eine 4-(1-Äthoxyäthyl)-phenylgruppe, eine 4-(1-Methoxyäthyl)phenylgruppe, eine 4-Äthoxy-3-methylphenylgruppe, eine 4-(2-Methyl-1-propenyl)-phenylgruppe, eine 4-(1,2,2-Trichlorvinyl)oxyphenylgruppe, eine 3,4-Diäthoxyphenylgruppe, eine 4-Äthynylphenylgruppe, eine 4-Äthoxy-3,5-dimethylphenylgruppe, eine 4-Äthoxy-3-methoxyphenylgruppe, eine 4-Äthylthiophenylgruppe, eine 4-(2,2,2-Trifluoräthoxycarbonyl)phenylgruppe, eine 4-(2-Chloräthoxy)phenylgruppe, eine 4-(1-Buten-2-yl)phenylgruppe, eine 4-(2-Buten-2-yl)phenylgruppe, und eine 4-Vinylphenylgruppe.

Als spezielle Beispiele für die Gruppe $B-CH_2$ können folgende erwähnt werden: eine 5-Benzyl-3-furylmethylgruppe, eine 3-Phenoxybenzylgruppe, eine 3-(4-Fluorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Bromphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Chlorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Fluorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Bromphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Chlorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Fluorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Chlorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Bromphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Methoxyphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Äthoxyphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Methoxyphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Methoxyphenoxy)benzylgruppe, eine 3-Phenylthiobenzylgruppe, eine 3-Benzoylbenzylgruppe, eine 3-Benzylbenzylgruppe, eine 3-(4-Chlorbenzyl)benzylgruppe,

eine 3-(4-Fluorbenzyl)benzylgruppe, eine 3-(3,5-Dichlorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3,4-Dichlorphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Chlor-2-methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(2-Chlor-5-methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Chlor-3-methylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Äthylphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(3-Chlor-5-methoxyphenoxy)benzylgruppe, eine 3-(4-Fluorphenylthio)benzylgruppe, eine 3-(3-Fluorphenylthio)benzylgruppe, eine 3-(3,5-Dichlorbenzoyl)benzylgruppe, eine 3-(3,4-Dichlorbenzoyl)benzylgruppe, eine 3-(2,5-Dichlorbenzoyl)benzylgruppe und eine 3-(4-Methylbenzyl)benzylgruppe.

Typische Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen werden nun beschrieben. Natürlich sind die im Rahmender Erfindung beschriebenen Verbindungen nicht auf diese speziellen beschränkt.

Für den Fall, daß R in der allgemeinen Formel I eine Äthylgruppe ist, enthalten die Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, somit liegen optische Isomere vor. Diese optischen Isomeren und deren Gemische fallen in den Bereich der Erfindung.

Zur Erfindung gehören beispielsweise folgende Verbindungen:

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-propyl-
äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-phenyl-2-methylpropyl-äther und
-thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-phenyl-2-äthylpropyl-äther und
-thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
äthylpropyläther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3,4-dimethylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-methylthiophenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-
2-äthylpropyl-äther und -thioäther

5-Benzyl-3-furylmethyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

5-Benzyl-3-furylmethyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-phenyl-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-phenyl-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-(2-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy) benzyl-2-(3-chlor-4-methylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenylthiobenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-trifluormethylthiophenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther
3-(4-Bromphenoxy)-benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther
3-(4-Bromphenoxy) benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-trifluormethylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-trifluormethylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-trifluormethylthiophenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther
3-(4-Fluorphenoxy) benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther
3-(4-Fluorphenoxy) benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther
3-(4-Fluorphenoxy) benzyl-2-(4-difluormethylthiophenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther
3-Phenoxybenzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3,4-difluorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(2-Bromphenoxy)benzyl-2-(3,4-dibromphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(2-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-trifluormethoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-äthylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(2-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-isopropylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-trifluormethylthio-phenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Bromphenoxy)benzyl-2-(1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-7-yl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Chlorbenzyl)benzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3,5-Dichlorphenoxy)benzyl-2-(indan-5-yl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-difluormethylthiophenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-difluormethylthiophenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Benzoylbenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Benzoylbenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Fluorphenylthio)benzyl-2-(3-methylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylthiophenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylthiophenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-pentafluoräthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-difluormethyldioxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-pentafluoräthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-
2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Chlor-2-methylphenoxy)benzyl-2-(4-allylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3,5-Dichlorbenzoyl)benzyl-2-(4-tert.-butyl-
phenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Chlorphenoxy)benzyl-2-(3-chlor-4-fluorphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(2-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-methoxymethylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Bromphenoxy)benzyl-2-(3-methoxy-4-methyl-
phenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorbenzyl)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-(3,4-Dichlorphenoxy)benzyl-2-(4-isobutyrylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-phenyl-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-phenyl-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-(3-Chlor-5-methoxyphenoxy)benzyl-2-[(3,4-di-
tert.-butyl)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(3-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenylthio)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxy-
phenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-
2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-tert.-butylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(2-naphthyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-isopropenylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(2-naphthyl)-2-äthylpropyl-äther
und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-chlor-3-methylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[3,4-bis(trifluormethoxy)phenyl]-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxy-3,5-dimethylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2-dichlorvinyloxy)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-
phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Benzylbenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-
phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlor-3-bromphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(3-Chlorphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlor-3-bromphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoräthoxy)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoräthoxy)phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-methoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-bromphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(6-methyl-2-naphthyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-brom-4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2-dichlorvinyl)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(3-trifluormethylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-nitrophenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-nitrophenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-fluor-4-methylphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3,4-diäthylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-dichlorfluormethoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-dichlorfluormethoxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-bromphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-methylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dibromphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-bromphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-fluorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlor-3-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-tert.-butylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dimethylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-methylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dibromphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlor-3-methylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dimethylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-fluorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-difluorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-difluorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-brom-4-fluorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-brom-4-fluorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-fluor-4-bromphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-fluor-4-bromphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-brom-3-chlorphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-brom-3-chlorphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-fluor-3-methylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-fluor-3-methylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-fluor-4-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-fluor-4-methylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-brom-4-methylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-brom-4-methylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diäthylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diäthylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diisopropylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diisopropylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-di-tert.-butylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-di-tert.-butylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-äthyl-4-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-äthyl-4-methylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthyl-3-methylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthyl-3-methylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-tert.-butyl-3-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-tert.-butyl-3-methylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropyl-3-methylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropyl-3-methylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-äthylpropyl-äther
und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,5-dichlorphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,5-dichlorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-propoxy)phenyl]-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-propoxy)phenyl]-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-chlor-4-fluorphenyl)-
2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3-chlor-4-fluorphenyl)-
2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropoxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-acetylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-acetylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyclopentyloxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyclopentyloxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-pentyloxy)phenyl]-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-pentyloxy)phenyl]-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isobutyloxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isobutyloxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-jodphenyl)-2-methylpropyl-äther
und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-jodphenyl)-2-äthylpropyl-äther
und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-vinyloxyphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-vinyloxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-biphenyl)-2-methylpropyl-äther
und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-biphenyl)-2-äthylpropyl-äther
und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-butoxy)phenyl]-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(n-butoxy)phenyl]-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(sec.-butoxy)phenyl]-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(sec.-butoxy)phenyl]-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-phenoxyphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-phenoxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyclohexyloxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyclohexyloxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1-difluor-2-jodäthoxy)-
phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1-difluor-2-jodäthoxy)phenyl]-
2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-isopropylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-isopropylphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-äthoxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3-chlor-4-äthoxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1-difluoräthoxy)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1,1-difluoräthoxy)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxymethylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxyphenyl-2-(4-methoxymethylphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethoxyphenyl)-4-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethoxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxymethoxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxymethoxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-äthoxyäthyl)phenyl]-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-äthoxyäthyl)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-carbäthoxyphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-carbäthoxyphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-methoxyäthyl)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-methoxyäthyl)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropenylphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-isopropenylphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-äthoxyäthoxy)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-äthoxyäthoxy)phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3-methylphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3-methylphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-methyl-propenyl)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-methyl-propenyl)phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[(1,2,2-trichlorvinyloxy)phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[1,2,2-trichlorvinyloxy)phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diäthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-diäthoxyphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Äthoxyphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Äthoxyphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthynylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthynylphenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3,4-dimethylphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3,4-dimethyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-propargyloxyphenyl)-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-propargyloxyphenyl)-2-äthyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3-methoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxy-3-methoxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthylthiophenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthylthiophenyl)-2-äthylpropyl-
äther und -thioäther

3-(4-Äthoxyphenoxy)benzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-(4-Äthoxyphenoxy)benzyl-2-(4-äthoxyphenyl)-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-chlorvinyl)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-chlorvinyl)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-(4-vinylphenyl)-2-methylpropyl-
äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoräthoxycarbonyl)-
phenyl]-2-methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoräthoxycarbonyl)-
phenyl]-2-äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-chloräthoxy)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-chloräthoxy)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-buten-2-yl)phenyl]-2-
methylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-buten-2-yl)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-buten-2-yl)phenyl]-2-methyl-
propyl-äther und -thioäther

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-buten-2-yl)phenyl]-2-
äthylpropyl-äther und -thioäther

Nachfolgend werden nun die erfindungsgemäßen Herstel-
lungsverfahren im einzelnen beschrieben.

Wenn ein Alkohol oder Thiol der allgemeinen Formel V,
worin A für Y-H (worin Y wie oben definiert ist) steht,
mit einem Halogenid der allgemeinen Formel VI umgesetzt
wird, worin D für ein Halogenatom steht, erfolgt die Um-

setzung in Gegenwart einer Base als Säureabfänger in einem geeigneten Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, um ein gewünschtes 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivat zu ergeben. Als Base kann ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallhydrid, ein Alkalimetallalkoholat, ein Alkalimetalloxid, ein Alkalimetallcarbonat, Natriumamid und Triäthylamin genannt werden. Ferner kann Silberoxid als Säureakzeptor verwendet werden. Als Lösungsmittel können z.B. Wasser, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan und Erdölbenzin, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform und Dichlormethan, aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, Äther, wie Diisopropyläther, Diäthyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran und Dioxan, Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril, und Ketone, wie Diisopropylketon, erwähnt werden. Wenn ein Phasenübertragungskatalysator, beispielsweise Tetra-n-butylammoniumbromid oder Triäthylbenzylammoniumchlorid, als Katalysator verwendet wird, kann das gewünschte 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivat in hoher Ausbeute erhalten werden.

Für den Fall, daß ein Alkoholat oder Thioalkoholat der allgemeinen Formel V, worin A für eine Y-M-Gruppe steht (worin Y wie oben definiert und M anders als Wasserstoff ist) mit einem Halogenid der allgemeinen Formel VI,

worin D für ein Halogenatom steht, umgesetzt wird, erfolgt die Umsetzung in einem Lösungsmittel, wie oben erwähnt, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen zu einem gewünschten 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivat. Ist die Reaktivität gering, wird vorzugsweise eine katalytische Menge Kaliumjodid oder Kupferjodid zugesetzt.

Für den Fall, daß ein Halogenid der allgemeinen Formel V, worin A für ein Halogenatom steht, mit einem Alkohol oder Thiol oder Alkoholat oder Thioalkoholat der allgemeinen Formel VI, worin D für eine Y-M-Gruppe steht (worin Y und M wie oben definiert sind), umgesetzt wird, kann die Umsetzung nach den gleichen Arbeitsweisen wie oben beschrieben erfolgen. Insbesondere wenn ein Halogenid der allgemeinen Formel V, worin A für ein Halogenatom steht, mit einem Alkohol oder Thiol der allgemeinen Formel VI, worin D für Y-H steht (worin Y wie oben definiert ist), umgesetzt wird, erfolgt die Umsetzung in Gegenwart einer Base als Säureakzeptor in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, unter Erwärmen, wodurch ein erwünschtes 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivat in hoher Ausbeute erhalten werden kann.

Für den Fall, daß ein Alkohol der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, mit einem Alkohol der allgemeinen Formel VI, worin D für eine Hydroxyl-

gruppe steht, umgesetzt wird, erfolgt die Dehydratisierungsreaktion in Gegenwart eines Katalysators und liefert ein 2-Arylpropyläther-Derivat. Als Katalysator kann ein saurer Katalysator, wie Schwefelsäure, Salzsäure, eine aromatische Sulfonsäure, Sulfonylchlorid, Bortrifluorid oder Aluminiumchlorid, verwendet werden. Ferner kann Jod, ein fester Säurekatalysator (Aluminiumoxid/Titanoxid oder dgl.), Dimethylsulfoxid, Aluminiumoxid, ein Sulfid oder ein Ionenaustauscherharz als Dehydratisierungskatalysator verwendet werden. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise unter Rückfluß in einem inerten, mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol, je nach Bedarf.

Ferner kann ein 2-Arylpropyläther-Derivat durch Umsetzen eines Alkohols der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, mit einem Alkohol der allgemeinen Formel VI, worin D für eine Hydroxylgruppe steht, in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels, wenn nötig, in Gegenwart eines Katalysators, erhalten werden. Als Dehydratisierungsmittel wird bevorzugt ein N,N-substituiertes Carbodiimid, insbesondere N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, verwendet. Beispielsweise wird als Katalysator Kupfer(I)chlorid verwendet. Die Umsetzung erfolgt in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel können vorzugsweise Äther, wie 1,2-Diäthoxyäthan, Dioxan und Tetra-

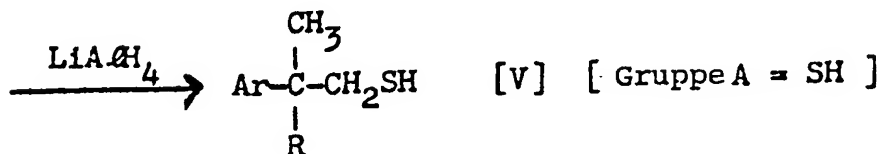
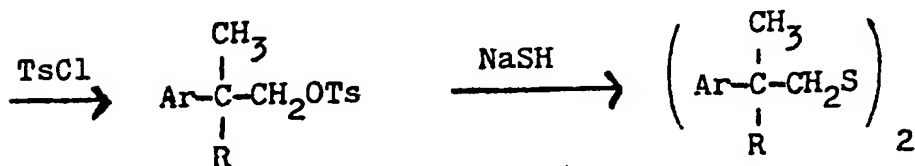
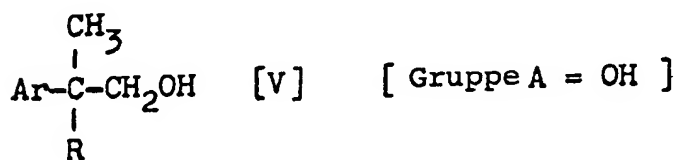
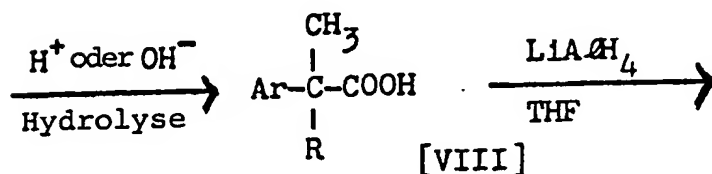
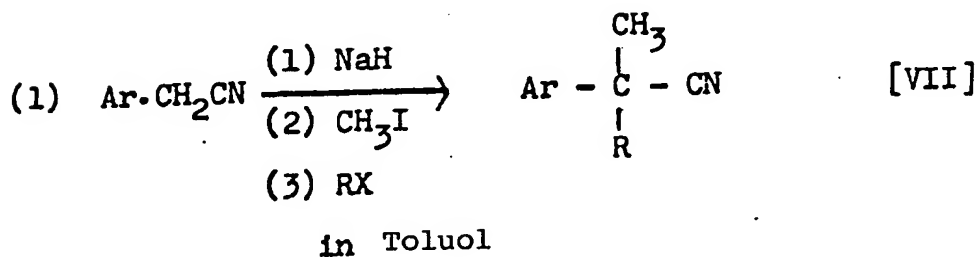
hydrofuran, aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretrisamid und Dimethylsulf-oxid, sowie Ketone, z.B. Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon, verwendet werden.

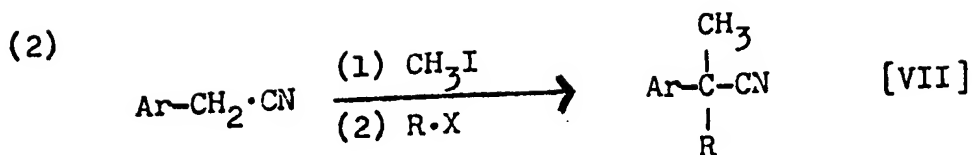
Als weiteres Verfahren zur Herstellung von 2-Arylpropyläther-Derivaten kann ein Verfahren genannt werden, bei dem ein Metallalkoholat oder Sulfonsäureester eines Alkohols der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, mit einem Alkohol der allgemeinen Formel VI, worin D für eine Hydroxylgruppe steht, und ein Verfahren, bei dem ein Alkohol der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, mit einem Metallalkoholat oder Sulfonsäureester eines Alkohols der allgemeinen Formel VI umgesetzt wird. Diese Arbeitsweisen jedoch sind unter dem Gesichtspunkt der Ausbeuten des gewünschten Produkts von Nachteil.

Die Ausgangssubstanz der allgemeinen Formel V kann nach einem bekannten Verfahren oder einem in einer Literaturstelle offenbarten bekannten ähnlichen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann ein Alkohol der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, durch Alkylieren eines entsprechenden Arylacetonitrils der Formel $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, worin Ar wie oben definiert ist, mit einer halogenierten Alkylverbindung, Hydrolysieren des erhaltenen Nitrils zu einer entsprechenden Carbonsäure und Reduzieren der Carbonsäure erhalten werden. Ferner kann eine

halogenierte Verbindung der allgemeinen Formel V, worin A für ein Halogenatom steht, erhalten durch Zugabe eines 2-Alkylallylhalogenids zu einer Arylverbindung, wie oben erwähnt in einen Alkohol umgewandelt werden.

Die Herstellungswege sind nachfolgend schematisch wiedergegeben:

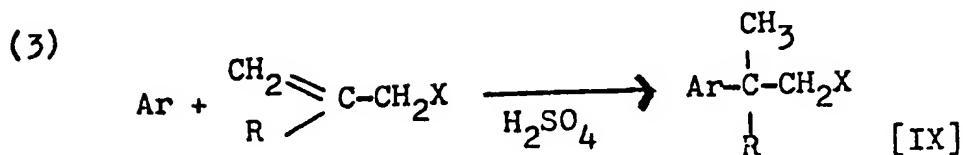




50 % NaOH oder KOH,
Phasenübertragungskatalysator

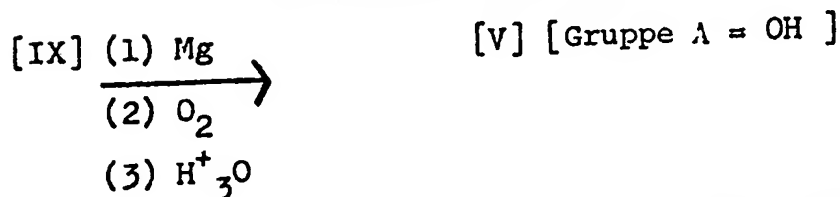
Lit.: Roczniki Chem., 39 (9), 1223
(1965) (Pol) [Chemical Abstract
64, 12595h (1966)]

Dann wird nach Weg (1) weitergearbeitet.

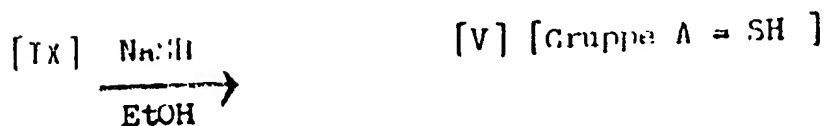


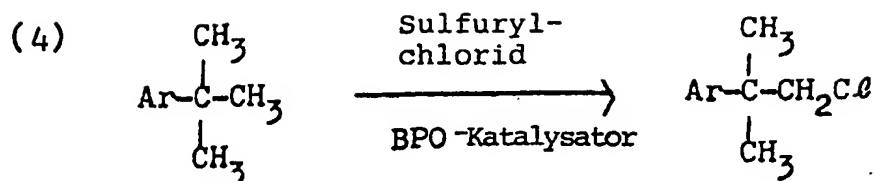
(A in Formel [V] ist ein
Halogen-Atom)

Lit.: Chem. Ber., 94, 2609 (1961)



Lit.: J. Am. Chem. Soc., 65, 1469
(1943)





Lit.: Chem. Ber., 94, 2609 (1961)

[V], worin A OH oder SH ist, wird nach dem Weg (3) synthetisiert.

Ferner kann ein Alkohol der allgemeinen Formel V, worin A für eine Hydroxylgruppe steht, nach den in Helvetica Chimica Acta 54, 868 (1971) offenbarten Verfahren hergestellt werden.

Ein Metallalkoholat oder Metallthioalkoholat der allgemeinen Formel V, worin A für eine Y-M-Gruppe steht, worin Y wie oben definiert und M anders als Wasserstoff ist, kann leicht nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, z.B. einem Verfahren, bei dem ein Alkohol oder Thiol der allgemeinen Formel V, worin A für eine Y-M-Gruppe steht, worin Y wie oben definiert und M ein Wasserstoffatom ist, mit einem Metallhydrid, wie Natriumhydrid, umgesetzt wird.

Ein Alkohol der allgemeinen Formel VI, worin B für eine Hydroxylgruppe steht, ist als eine Alkoholkomponente eines synthetischen Pyrethroids bekannt oder kann nach einem

in der Literatur offenbarten bekannten Verfahren hergestellt werden. Ein Thiol der allgemeinen Formel VI, worin D für Y-H steht, wobei Y für ein Schwefelatom steht, wird aus einem entsprechenden Alkohol nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt.

Nun wird das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für 2-Arylpropyläther- und -thioäther-Derivate im einzelnen unter Bezugnahme auf die folgenden Synthesebeispiele beschrieben.

Synthesebeispiel 1 (Verätherungsverfahren A)

Herstellung von 3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(4-methylphenyl)-2-methylpropyläther.

Zu 20 ml trockenem Acetonitril wurden 0,90 g Natriumhydrid (60%ig in Öl) und eine Lösung von 2,5 g 2-(4-Methylphenyl)-2-methylpropylalkohol in 10 ml Acetonitril tropfenweise zum Gemisch bei 50°C gegeben.

Das Gemisch wurde 30 min rückflußgekocht, und eine Lösung von 5,3 g 3-(4-Methoxyphenoxy)benzylbromid in 10 ml Acetonitril wurde dem Reaktionsgemisch über 10 min zugetropft. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde rückflußgekocht und auf Raumtemperatur gekühlt, in Wasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde mit gesättigter wässriger

Natriumchloridlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene Rohäther säulenchromatographisch an 150 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und n-Hexan als Elutionsmittel verwendet) zu 3,4 g des gewünschten Äthers gereinigt (die Ausbeute betrug 59 % d.Th.).

n_D^{20} 1,5750

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}) 1590, 1510, 1490, 1245, 1215, 1105, 1040, 815

δ CCl_4 (ppm): 1,30 (s, 6 H), 2,28 (s, 3 H), 3,35 (s, 2 H),
3,75 (s, 3 H), 4,38 (s, 2 H), 6,7-7,3 (m, 12 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3$:

ber.: C = 79,75 %, H = 7,50 %

gef.: C = 79,99 %, H = 7,48 %

Synthesebeispiel 2 (Verätherungsverfahren B)

Herstellung von 3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyläther

Zu 20 ml Toluol wurden 0,63 g Natriumhydrid (60%ig in Öl) gegeben und das Gemisch rückflußgekocht, eine Lösung von 2,3 g 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-methylpropylalkohol in 10 ml 25 % DMF/Toluol wurde dem Gemisch über 15 min zugetropft. Das Gemisch wurde 15 min gerührt, und eine Lösung von 3,5 g 3-(4-Fluorphenoxy)benzylbromid in 10 ml Toluol wurde dem Gemisch über 20 min zugetropft. Dann wurde das Gemisch 1 h rückflußgekocht und auf Raumtemperatur gekühlt und in Wasser gegossen.

Die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene Rohäther säulenchromatographisch an 100 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und n-Hexan wurde als Elutionsmittel verwendet) zu 3,1 g des gewünschten Äthers gereinigt (die Ausbeute betrug 74 % d.Th.).

n_D^{20} 1,5732

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1590, 1505, 1490, 1265, 1205, 1100, 1035, 695

δ CCl_4 (ppm): 1,30 (s, 6 H), 3,34 (s, 2 H), 4,38 (s, 2 H),
6,7 - 7,4 (m, 11 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{FO}_2$:

ber.: C = 69,09 %, H = 5,29 %, Cl = 8,87 %, F = 4,75 %

gef.: C = 68,88 %, H = 5,34 %, Cl = 8,75 %, F = 4,57 %

Synthesebeispiel 3 (Verätherungsverfahren C)

Herstellung von 3-(4-Methylphenoxy)benzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyläther

Zu 15,0 g einer 50%igen wässrigen Lösung von NaOH wurden 6,0 g 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylalkohol, 8,1 g 3-(4-Methylphenoxy)benzylchlorid und 1,1 g Tetra-butylammoniumbromid gegeben und das Gemisch 1 h bei 80°C gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur gekühlt, Wasser zugesetzt und das Gemisch mit Toluol extrahiert, der Toluol-extrakt mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter

vermindertem Druck eingeengt und der erhaltene Rohäther säulenchromatographisch an 250 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und n-Hexan als Elutionsmittel) gereinigt, um 9,9 g des gewünschten Äthers zu erhalten (die Ausbeute betrug 80 % d.Th.)

n_D^{20} 1,5741

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1595, 1510, 1455, 1260, 1215, 1110, 1015, 830, 695

δ_{CCl_4} (ppm): 1,29 (s, 6 H), 2,31 (s, 3 H), 3,32 (s, 2 H), 4,35 (s, 2 H), 6,7 - 7,3 (m, 12 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClO}_2$:

ber.: C = 75,68 %, H = 6,61 %, Cl = 9,31 %

gef.: C = 75,86 %, H = 6,42 %, Cl = 9,22 %

Synthesebeispiel 4 (Verätherungsverfahren D)

Herstellung von 3-(4-Fluorphenoxy)benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-methylbutyläther.

Zu 20 ml Toluol wurden 2 ml konzentrierte Schwefelsäure, 2,7 g 3-(4-Fluorphenoxy)benzylalkohol und 2,3 g 2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbutylalkohol gegeben und das Gemisch 6 h rückflußgekocht (das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde entfernt). Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und Wasser zugesetzt, die Toluolschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem

Druck eingeeengt, der erhaltene Rohäther wurde säulenchromatographisch an 100 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und n-Hexan als Elutionsmittel) zu 2,2 g des gewünschten Äthers gereinigt (die Ausbeute betrug 46 % d.Th.).

n_D^{20} 1,5478
 $\nu_{\text{Film max}}^{20}$ (cm^{-1}): 1585, 1505, 1230, 1195, 1165, 1100, 830, 780, 690

δ CCl_4 (ppm): 0,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 3 H), 1,28 (s, 3 H), 1,5-1,9 (m, 2 H), 3,37 (s, 2 H), 4,35 (s, 2 H), 6,7-7,3 (m, 12 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{O}_2$:

ber.: C = 75,37 %, H = 6,32 %, F = 9,94 %

gef.: C = 75,54 %, H = 6,21 %, F = 10,01 %

Synthesebeispiel 5 (Verätherungsverfahren E)

Herstellung von 3-Phenoxybenzyl-2-(4-difluormethoxyphenyl)-2-methylpropyläther

2,0 g 2-(4-Difluormethoxyphenyl)-2-methylpropylalkohol, 2,0 g m-Phenoxybenzylchlorid, 20 g 50%ige NaOH und 0,3 g Triäthylbenzylammoniumbromid wurden 2 h bei 50°C gerührt. Dann wurden H_2O und Benzol dem Reaktionsgemisch zugesetzt und das Gemisch ausreichend geschüttelt, die Benzolschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene Rohäther säulenchromatographisch an 130 g

Kieselgel (2:3 Mischlösungsmittel aus Toluol und Hexan als Elutionsmittel) zu 3,0 g des gewünschten Äthers gereinigt (die Ausbeute betrug 81 % d.Th.).

$n_D^{20,5}$ 1,5490

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1580, 1485, 1380, 1250, 1215, 1130, 1040, 690

δ CCl_4 (ppm): 1,32 (s, 6 H), 3,36 (s, 2 H), 4,21 (s, 2 H),
6,38 (t, 1 H, $J=7,5$ Hz), 6,8-7,4 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 6

Herstellung von 3-(4-Bromphenoxy)benzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-äthylpropyläther

Zu 20 ml Toluol wurden 0,60 g Natriumhydrid (60 % in Öl) gegeben und das Gemisch rückflußgekocht, und eine Lösung von 2,0 g 2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbutylalkohol in 10 ml 40 % DMF/Toluol wurde dem Gemisch über 20 min zuge-
tropft. Das Gemisch wurde 10 min gerührt, und eine Lösung von 4,0 g 3-(4-Bromphenoxy)benzylbromid in 10 ml Toluol wurde dem Gemisch über 10 min zugetropft. Das Gemisch wurde weiter erwärmt und 1 h rückflußgekocht, auf Raumtemperatur gekühlt und in Wasser gegossen. Die Toluolschicht wurde getrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt, und der erhaltene Roh-
äther säulenchromatographisch an 100 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und Hexan als Elutionsmittel)

gereinigt, um 3,7 g des gewünschten Äthers zu ergeben (die Ausbeute betrug 76 % d.Th.).

$n_D^{20,2}$ 1,5778

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1605, 1580, 1510, 1485, 1250, 1165, 1100,
1070, 1010, 830

δ CCl_4 (ppm): 0,67 (t, 3 H, $J=7,2$ Hz), 1,30 (s, 3 H), 1,5-1,9
(m, 2 H), 3,39 (s, 2 H), 4,39 (s, 2 H), 6,7-7,5
(m, 12 H)

Synthesebeispiel 7

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-methylpropyläther wurde nach den im Synthesebeispiel beschriebenen Arbeitsweisen unter Einsatz von 0,4 g 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropylalkohol synthetisiert.

$n_D^{20,7}$ 1,5839

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1590, 1490, 1255, 1105, 1045, 940

δ CCl_4 (ppm): 1,28 (s, 6 H), 3,32 (s, 2 H), 4,41 (s, 2 H),
5,82 (s, 2 H), 6,5-7,4 (m, 12 H)

Synthesebeispiel 8 (Verätherungsverfahren F)

Herstellung von 3-(4-Methoxyphenoxy)benzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyläther

Ein Gemisch aus 9,98 g 3,4-Dichlorneophylchlorid,
9,67 g 4-Methoxyphenoxybenzylalkohol, 3,9 g 45%iger Natron-

130065/0847

lauge und 48 g Dimethylsulfoxid wurde erwärmt und 3 h bei 140°C gerührt, und weitere 1,8 g 45%ige Natronlauge wurden zugesetzt, es wurde weitere 4 h bei der gleichen Temperatur gehalten, in Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der erhaltene Rohäther säulenchromatographisch an 250 g Kieselgel (1:1 Mischlösungsmittel aus Toluol und n-Hexan als Elutionsmittel) gereinigt, um 3,34 g des gewünschten Äthers zu ergeben (die Ausbeute betrug 78 % d.Th., bezogen auf verbrauchtes 3,4-Dichlorneophylchlorid).

n_D^{20} 1,5830

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}} (\text{cm}^{-1})$: 1590, 1510, 1490, 1250, 1220, 1110, 1040, 840

δCCl_4 (ppm): 1,30 (s, 6 H), 3,34 (s, 2 H), 3,76 (s, 3 H),
4,38 (s, 2 H), 6,7-7,5 (m, 11 H)

Synthesebeispiel 9

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylthiophenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 2 beschriebenen Arbeitsverfahren synthetisiert.

$n_D^{19,8}$ 1,5921

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}} (\text{cm}^{-1})$: 2920, 1580, 1490, 1250, 1215, 1100, 815, 690

δCCl_4 (ppm): 1,31 (s, 6 H), 2,37 (s, 3 H), 3,36 (s, 2 H),
4,38 (s, 2 H), 6,6-7,4 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 10

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-thioäther wurde nach den im Synthesebeispiel 2 beschriebenen Arbeitsweisen synthetisiert.

$n_D^{19,7}$ 1,6074

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1595, 1505, 1495, 1460, 1265, 1225, 1175,
1110, 1025, 965, 835

δ CCl_4 (ppm): 1,30 (s, 6 H), 2,53 (s, 2 H), 3,29 (s, 2 H),
6,8-7,3 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 11

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylphenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 1 beschriebenen Arbeitsweisen synthetisiert.

$n_D^{18,5}$ 1,5794

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1590, 1495, 1260, 1220, 1110, 820, 700

δ CCl_4 (ppm): 1,28 (s, 6 H), 2,26 (s, 3 H), 3,32 (s, 2 H),
4,25 (s, 2 H), 6,7-7,4 (m, 13 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$:

ber.: C = 83,20 %, H = 7,56 %

gef.: C = 83,25 %, H = 7,59 %

Synthesebeispiel 12

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-methylpropyl-
äther wurde nach den im Synthesebeispiel 2 beschriebenen
Arbeitsweisen synthetisiert.

n_D^{18} 1,5890

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1590, 1490, 1260, 1220, 1110, 1035, 695

δ_{CCl_4} (ppm): 1,32 (s, 6 H), 3,34 (s, 2 H), 4,40 (s, 2 H),
6,8-7,5 (m, 12 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2$:

ber.: C = 68,83 %, H = 5,53 %, Cl = 16,67 %

gef.: C = 68,78 %, H = 5,48 %, Cl = 16,72 %

Synthesebeispiel 13

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl-
äther wurde nach den im Synthesebeispiel 3 beschriebenen
Arbeitsweisen synthetisiert.

n_D^{17} 1,5832

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1600, 1505, 1270, 1230, 1120, 1025, 840, 705

δ_{CCl_4} (ppm): 1,26 (s, 6 H), 3,25 (s, 2 H), 4,27 (s, 2 H),
6,6-7,3 (m, 13 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$:

ber.: C = 75,30 %, H = 6,32 %, Cl = 9,66 %

gef.: C = 75,18 %, H = 6,51 %, Cl = 9,70 %

Synthesebeispiel 14

3-Phenoxybenzyl-2-(4-chlorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther wurde nach den im Synthesebeispiel 4 beschriebenen
Arbeitsweisen synthetisiert.

n_D^{18} 1,5778

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1595, 1505, 1265, 1230, 1115, 1025, 835, 700

δ CCl_4 (ppm): 0,65 (t, $J=7,8$ Hz, 3 H), 1,26 (s, 3 H),
1,5-1,9 (m, 2 H), 3,30 (s, 2 H), 4,28 (s, 2 H),
6,6-7,3 (m, 13 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClO}_2$:

ber.: C = 75,68 %, H = 6,62 %, Cl = 9,31 %

gef.: C = 75,70 %, H = 6,58 %, Cl = 9,27 %

Synthesebeispiel 15

3-Phenoxybenzyl-2-(4-fluorphenyl)-2-methylpropyl-
äther wurde nach den im Synthesebeispiel 3 beschriebenen
Arbeitsweisen synthetisiert.

Synthesebeispiel 16

3-Phenoxybenzyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-äthylpropyl-
äther wurde nach den im Synthesebeispiel 1 beschriebenen
Arbeitsweisen synthetisiert.

Synthesebeispiel 17

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methylphenyl)-2-äthylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 2 beschriebenen Arbeitsweisen synthetisiert.

Synthesebeispiel 18

Herstellung von 3-Phenoxybenzyl-2-(4-formylphenyl)-2-methylpropyl-äther

Zu 30 ml trockenem Äther wurden 0,70 g Lithiumaluminiumhydrid gegeben und 1,63 g Äthylacetat wurdendem Gemisch bei 0°C über 15 min zugetropft. Das Gemisch konnte 30 min bei 0°C stehen. Dann wurde eine Lösung von 6,0 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-äther in 10 ml trockenem Äther dem Gemisch zugetropft und das erhaltene Gemisch 1 h bei 0°C gerührt. Dann wurden 20 ml 4 n H₂SO₄ dem Gemisch zugesetzt und das erhaltene Gemisch 30 min gerührt. Die Ätherschicht wurde getrennt, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Dann wurden 6,4 g des Rückstands säulenchromatographisch an 130 g Kieselgel (Benzol als Elutionsmittel) gereinigt, um 2,9 g Ausgangs-3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-äther und 2,3 g des gewünschten 3-Phenoxybenzyl-2-(4-formylphenyl)-2-methylpropyl-äthers zu ergeben.

n_D^{20} 1,5858

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}} (\text{cm}^{-1})$: 1720, 1615, 1590, 1500, 1260, 1225, 1105,
835, 700

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ (ppm): 1,37 (s, 6 H), 3,40 (s, 2 H), 4,37 (s, 2 H),
6,7-7,7 (m, 13 H), 9,82 (s, 1 H)

Synthesebeispiel 19

3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert.

(1) In 20 ml feuchtem Chloroform wurden 1,2 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-formylphenyl)-2-methylpropyl-äther gelöst und 0,70 g m-Chlorperbenzoesäure der Lösung zugesetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur 4 Tage stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und die Chloroformschicht mit verdünntem Alkali und dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck zu 1,0 g des gewünschten Esters eingeeengt. Dann wurden 1,0 g des Esters in 30 ml 5 % KOH/Methanol gelöst und die Lösung 3 h zwecks Hydrolyse auf 50°C erwärmt.

Methanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Benzol versetzt, der pH-Wert des Gemischs mit konzentrierter Salzsäure unter 4 gesenkt

und das Gemisch gerührt. Dann konnte es still stehen, und die Benzolschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 0,90 g eines rohen Äthers eingeeengt. Der rohe Äther wurde säulenchromatographisch an 20 g Kieselgel (20:1 Mischlösungsmittel aus Benzol und Äther als Elutionsmittel) gereinigt, um 0,60 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpropyl-äther zu ergeben.

$\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{TMS}}$ (ppm): 1,26 (s, 6 H), 3,33 (s, 2 H), 4,34 (s, 2 H), 5,76 (s, 1 H), 6,4-7,4 (m, 13 H)

(2) Zu 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde 1,0 g Natriumhydrid (60 % in Öl) gegeben, dann wurden 5,0 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpropyl-äther in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran dem Gemisch unter Rückfluß über 30 min zugetropft. Das Gemisch wurde weitere 10 min rückflußgekocht, und 5,0 ml Äthylchlormethyläther wurden dem Gemisch über 30 min zugetropft. Das erhaltene Gemisch wurde weitere 10 min rückflußgekocht, auf Raumtemperatur gekühlt, in Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Der Benzol-extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zu einem öligen Rückstand eingeeengt, der säulenchromatographisch an 150 g Kieselgel (20:1 Mischlösungsmittel aus Benzol und Äther als Elutionsmittel) gereinigt wurde, um 5,0 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-äthoxymethoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther zu ergeben.

67
- 63 -

3117510

$n_D^{20,0}$ 1,5530

$\nu_{\max}^{\text{Film}} (\text{cm}^{-1})$: 1580, 1510, 1485, 1230, 1225, 1215, 1105,
1080, 1005, 830, 685

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ (ppm): 1,20 (t, $J=7,2$ Hz, 3 H), 1,30 (s, 6 H), 3,33
(s, 2 H), 3,65 (q, $J=7,2$ Hz, 2 H), 4,38 (s, 2 H),
5,08 (s, 2 H), 6,5-7,4 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 20

3-Phenoxybenzyl-2-(4-methoxymethoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 19-(2) beschriebenen Arbeitsweisen synthetisiert.

$n_D^{20,2}$ 1,5593

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ (ppm): 1,29 (s, 6 H), 3,32 (s, 2 H), 3,39 (s, 3 H),
4,37 (s, 2 H), 5,03 (s, 2 H), 6,7-7,4 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 21

3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 3 beschriebenen Arbeitsweisen synthetisiert.

$n_D^{20,4}$ 1,5802

$\nu_{\max}^{\text{Film}} (\text{cm}^{-1})$: 2965, 2870, 2235, 1596, 1496, 1260, 1220,
1105, 845, 695

δ_{CCl_4} (ppm): 1,35 (s, 6 H), 3,39 (s, 2 H), 4,39 (s, 2 H),

130065/0847

6,7-7,5 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 22

3-Phenoxybenzyl-2-(4-carbäthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther wurde nach folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Ein Gemisch aus 3,5 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-cyanophenyl)-2-methylpropyl-äther, 7,0 g Kaliumhydroxid, 7,0 g Wasser und 20 ml Äthylenglykol wurde 4,0 h bei 130°C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt, Wasser zugesetzt und das Gemisch durch Salzsäurezugabe angesäuert. Dann wurde mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zu 3,1 g 3-Phenoxybenzyl-2-(carboxyphenyl)-2-methylpropyläther (Schmp. 98,5-102,5°C) eingeengt.

(2) Ein Gemisch aus 1,0 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-carboxyphenyl)-2-methylpropyl-äther, 0,6 g Phosphorpentachlorid und 15 ml Benzol wurden bei 70 bis 80°C 30 min behandelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das erhaltene rohe Säurechlorid wurde in 10 ml Benzol gelöst und die Lösung zu einer Mischlösung aus 5 ml Äthanol, 1 ml Pyridin und 30 ml Benzol bei Raumtemperatur getropft. Das Gemisch konnte 30 min stehen, wurde mit Wasser gewaschen,

über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 1,3 g eines rohen Esters eingeeengt. Der erhaltene rohe Ester wurde säulenchromatographisch an 40 g Kieselgel (Benzol als Lösungsmittel) gereinigt, um 0,9 g 3-Phenoxybenzyl-2-(4-carbäthoxyphenyl)-2-methylpropyl-äther zu ergeben.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 1735, 1620, 1595, 1500, 1380, 1285, 1260, 1225, 1120

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ (ppm): 1,24-1,47 (m, 9 H), 3,38 (s, 2 H), 4,15-4,41 (m, 4 H), 6,7-8,0 (m, 13 H)

Synthesebeispiel 23

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2,2,2-trifluoräthoxycarbonyl)phenyl]-2-methylpropyl-äther wurde nach den im Synthesebeispiel 22-(2) beschriebenen Arbeitsweisen hergestellt.

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(2-chloräthoxy)phenyl]-2-methylpropyl-äther wurde durch Umsetzen von 3-Phenoxybenzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpropyl-äther mit 1,2-Dichloräthan nach herkömmlichen Arbeitsweisen erhalten.

3-Phenoxybenzyl-2-[4-(1-chlorvinyl)phenyl]-2-methylpropyl-äther wurde durch Alkalibehandlung eines Produkts, das durch Behandeln von 3-Phenoxybenzyl-2-(4-acetylphenyl)-2-methylpropyl-äther mit Phosphorpentachlorid erhalten worden war, erhalten.

Typische Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen
sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

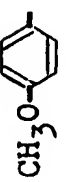
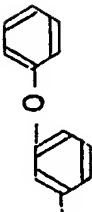

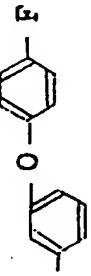
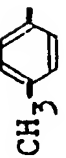
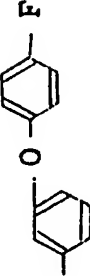
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y	B			
1		CH ₃	-O-		A 61	^{18.5} n _D 1.5779 C ₂₄ H ₂₆ O ₃	
2		C ₂ H ₅	-O-		D 46	²⁰ n _D 1.5478 C ₂₄ H ₂₄ F ₂ O ₂	ber. (%) gef. (%) C: 79.53 79.57 H: 7.23 7.20
3		CH ₃	-O-		E 83	²⁰ n _D 1.5563 C ₂₄ H ₂₅ FO ₂	ber. (%) gef. (%) C: 75.37 75.54 H: 6.32 6.21 F: 9.94 10.01
							ber. (%) gef. (%) C: 79.09 79.14 H: 6.92 6.95 F: 5.21 5.28

Tabelle I (Fortsetzung)




Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
4		CH ₃	-O-	B	76	$n_D^{19.8}$ 1.5968 $C_{23}H_{22}BrFO_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 61.97 61.82 H: 4.98 4.91 Br: 17.93 18.03 C: 7.95 8.05
5		CH ₃	-O-	D	52	$n_D^{18.3}$ 1.5789 $C_{23}H_{24}O_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 83.10 83.24 H: 7.28 7.22
6		CH ₃	-O-	C	82	n_D^{20} 1.5680 $C_{23}H_{22}C_6FO_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 71.78 71.67 H: 5.76 5.82 C: 9.21 9.41 F: 4.94 4.85

Tabelle I (Fortsetzung)

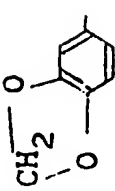
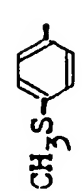
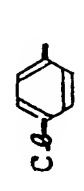

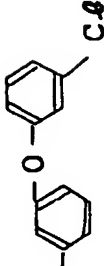

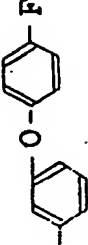


Verbindungs-	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
-		CH ₃ -	-O-	B	73	$n_D^{20.7}$ 1.5839 C ₂₄ H ₂₄ O ₄	ber. (%) gef. (%)
=		CH ₃ -	-O-	C	78	n_D^{20} 1.5951 C ₂₅ H ₂₈ O ₃ S	C: 76.57 H: 6.43 gef. (%) 76.69 6.35
=		CH ₃ -	-S-	E	77	$n_D^{19.6}$ 1.5947 C ₂₃ H ₂₂ ClFOS	ber. (%) gef. (%) C: 73.50 H: 6.91 S: 7.85 74.41 6.86 7.92
							ber. (%) gef. (%) C: 68.90 H: 5.53 Cl: 8.84 F: 4.74 S: 8.00 69.05 5.44 8.89 4.67 8.06

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y	B		ber. (%)	gef. (%)
10		CH ₃	-O-		F 80	$n_D^{20} 1.5840$ $C_{23}H_{22}O_2$	69.01 5.45 17.78
11		CH ₃	-O-		C 83	$n_D^{20} 1.5382$ $C_{24}H_{23}F_3O_3$	69.45 5.43 13.58
12		CH ₃	-O-		B 71	$n_D^{20} 1.5626$ $C_{22}H_{23}O_2$	74.57 6.62 9.86

130065/0847

3117510

- 8 - 68

Tabelle I (Fortsetzung)


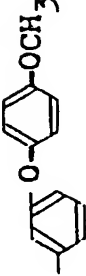

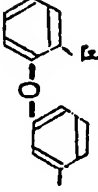

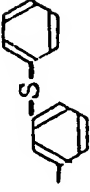
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
13		CH ₃	-O-	B 	84	n_D^{20} 1.5761 C ₂₄ H ₂₆ O ₃	
14		CH ₃	-O-	A 	76	n_D^{20} 1.5697 C ₂₃ H ₂₂ FO ₂	
15		CH ₃	-O-	F 	77	n_D^{20} 1.6067 C ₂₃ H ₂₃ SO ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 79.53 H: 7.23	79.76 7.11
						n_D^{20} 1.5697 C ₂₃ H ₂₂ FO ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 71.78 H: 5.76 F: 9.21	71.92 5.68 9.33
						F: 4.94	4.85
						n_D^{20} 1.6067 C ₂₃ H ₂₃ SO ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 72.14 H: 6.05 S: 9.26	72.31 5.94 8.43

Tabelle I (Fortsetzung)


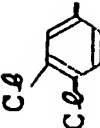
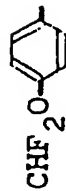
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
16		C_2H_5-	$-O-$	B	76	$n_D^{20.2}$ 1.5778 $C_{24}H_{24}BrFO_2$	65.34 5.33 18.21 4.17
17		CH_3-	$-O-$	B	74	n_D^{20} 1.5732 $C_{23}H_{21}C_8F_2O_2$	65.02 5.46 18.02 4.29
18		CH_3-	$-O-$	E	81	$n_D^{20.5}$ 1.5490 $C_{24}H_{24}F_2O_3$	68.88 5.34 8.75 4.57

Tabelle I (Fortsetzung)


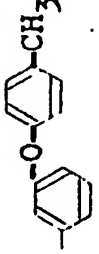

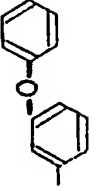
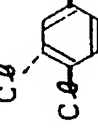
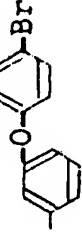
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber.	gef. (%)
19		CH ₃ -	-O-	C	80	n _D ²⁰ 1.5741 C ₂₄ H ₂₅ O ₂	75.86 6.42 9.22
							
20		CH ₃ -	-S-	B	56	n _D ^{19.7} 1.6074 C ₂₃ H ₂₃ O ₂	
							
21		CH ₃ -	-O-	A	65	n _D ^{19.5} 1.6002 C ₂₃ H ₂₁ BrO ₂	57.43 4.29 16.75 14.58
							

Tabelle I (Fortsetzung)


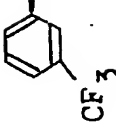
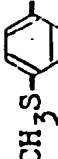
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten
	Ar	R	Y			
22		CH ₃	-O-	E	79	n_D^{20} 1.5943 C ₂₄ H ₂₃ O ₂
						ber. (%) gef. (%) C: 76.08 76.21 H: 6.12 6.03 O: 9.36 9.47
23		CH ₃	-O-	F	84	$n_D^{19.6}$ 1.5293 C ₂₄ H ₂₂ F ₄ O ₂
						ber. (%) gef. (%) C: 68.89 68.93 H: 5.30 5.35 F: 18.16 18.02
24		CH ₃	-O-	B	70	$n_D^{19.8}$ 1.5921 C ₂₄ H ₂₆ O ₂ S
						ber. (%) gef. (%) C: 76.15 76.34 H: 6.92 7.01 S: 8.47 8.39

Tabelle I (Fortsetzung)










Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
25				A	63	$n_D^{19.9}$ 1.5580 $C_{24}H_{23}ClF_2O_3$	66.74 5.28 8.31 8.70
26				C	83	n_D^{20} 1.5774 $C_{24}H_{25}ClO_2$	
27				E	80	n_D^{20} 1.5724 $C_{25}H_{28}O_4$	75.81 6.53 9.54

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	Physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
28		CH ₃	-O-	B	77	n_D^{20} 1.5638 C ₂₃ H ₂₃ FO ₂	ber. (%) gef. (%) C: 78.83 78.99 H: 6.62 6.45 F: 5.42 5.37
29		C ₂ H ₅	-O-	C	85	$n_D^{20.1}$ 1.5750 C ₂₅ H ₂₇ ClO ₂	ber. (%) gef. (%) C: 76.03 76.25 H: 6.89 6.72 Cl: 8.98 9.09
30		CH ₃	-O-	B	78	$n_D^{20.2}$ 1.5648 C ₂₄ H ₂₃ BrF ₂ O ₃	ber. (%) gef. (%) C: 60.39 60.52 H: 4.86 4.75 Br: 16.74 16.87 F: 7.96 7.83

Tabelle I (Fortsetzung)

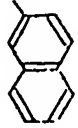
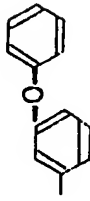

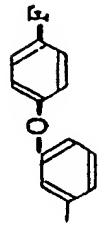

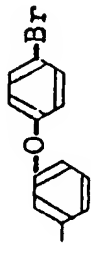
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
31		CH ₃ -	-O-	B 	78	20.1 n _D C ₂₇ H ₂₆ O ₂	1.6138
32	CH ₃ -O- 	CH ₃ -	-O-	F 	77	20 n _D C ₂₄ H ₂₅ FO ₃	1.5637
33	CH ₃ - 	CH ₃ -	-O-	C 	81	20.2 n _D C ₂₄ H ₂₅ BrO ₂	1.5838
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 84.78	84.89
						H: 6.85	6.76
						C: 75.77	75.86
						H: 6.62	6.49
						F: 4.99	4.91
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 67.77	67.84
						H: 5.92	5.85
						Br: 18.79	18.89

Tabelle I (Fortsetzung)


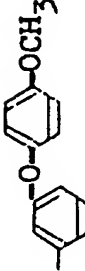


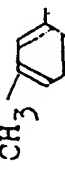
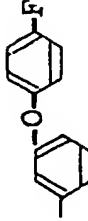
Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I	Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten
	Ar	R	Y	B
34		CH ₃	-O-	
				E
				82
				n_D^{20} 1.5758 C ₂₄ H ₂₅ FO ₃
				ber. (%) gef. (%)
				C: 72.63 72.87 H: 6.35 6.14 O: 8.93 9.01
35		CH ₃	-O-	
				B
				63
				n_D^{20} 1.5771 C ₂₄ H ₂₅ FO
				ber. (%) gef. (%)
				C: 78.99 79.13 H: 6.91 6.79 O: 9.72 9.85
36		CH ₃	-O-	
				C
				84
				n_D^{20} 1.5598 C ₂₄ H ₂₅ FO ₂
				ber. (%) gef. (%)
				C: 79.09 79.32 H: 6.92 6.71 F: 5.21 5.15

Tabelle I (Fortsetzung)


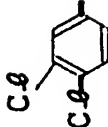
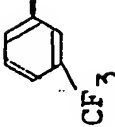
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
37		CH ₃ -	-S-	C	75	$n_D^{20.1}$ 1.6065 C ₂₃ H ₂₂ BrC ₁₀ S	ber. (%) gef. (%) C: 59.81 59.94 H: 4.80 4.69 Br: 17.30 17.51 C ₁₀ : 7.68 7.75 S: 6.94 6.82
38		CH ₃ -	-O-	E	81	$n_D^{22.0}$ 1.5912 C ₂₃ H ₂₁ C ₁₀ O ₂	ber. (%) gef. (%) C: 63.39 63.52 H: 4.86 4.73 C ₁₀ : 24.41 24.66
39		CH ₃ -	-O-	F	80	$n_D^{20.0}$ 1.5375 C ₂₄ H ₂₃ F ₃ O ₂	ber. (%) gef. (%) C: 71.99 72.14 H: 5.79 5.71 F: 14.23 14.29

Tabelle I (Fortsetzung)


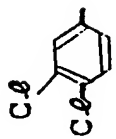
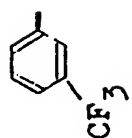
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
40		CH ₃ -	-O-	B	73	n_D^{20} 1.5875 C ₂₄ H ₂₅ BrO ₃	ber.. (%) gef. (%) C: 65.31 65.52 H: 5.71 5.65 Br: 18.10 18.28
41		CH ₃ -	-O-	F	78	n_D^{20} 1.5830 C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ O ₃	ber.. (%) gef. (%) C: 66.83 66.72 H: 5.61 5.38 Cl: 16.43 16.62
42		CH ₃ -	-O-	E	79	$n_D^{20.0}$ 1.5538 C ₂₄ H ₂₂ BrF ₃ O ₂	ber.. (%) gef. (%) C: 60.14 60.26 H: 4.63 4.52 Br: 16.67 16.79 F: 11.89 11.75

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber.	gef. (%)
43				C	82	n_D^{20} 1.5885 $C_{23}H_{23}NO_4$	73.34 6.02 3.89
44				A	59	n_D^{20} 1.5707 $C_{25}H_{28}O_3$	
45				F	84	n_D^{20} 1.5532 $C_{23}H_{22}F_2O_3$	79.99 7.48
						ber.	gef. (%)
						71.86 5.77 9.88	71.99 5.70 10.01

Tabelle I (Fortsetzung)

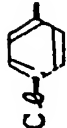
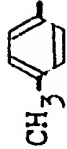

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	$\frac{Y}{-}$			B	
46		C_2H_5	-O-	A	68	$n_D^{19.8}$ 1.5912 $C_{24}H_{24}BrClO_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 62.69 62.93 H: 5.26 5.17 Br: 17.38 17.51 Cl: 7.71 7.58
47		CH_3	-O-	A	64	$n_D^{18.5}$ 1.5794 $C_{24}H_{26}O_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 83.20 83.25 H: 7.56 7.59
48		CH_3	-O-	B	78	n_D^{18} 1.5890 $C_{23}H_{22}Cl_2O_2$	
							ber. (%) gef. (%) C: 68.83 68.78 H: 5.53 5.48 Cl: 16.67 16.72

Tabelle I (Fortsetzung)


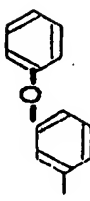

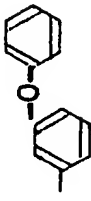
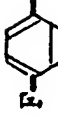
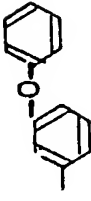
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I				Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y	B				
49		CH ₃	-O-		C	74	¹⁷ n _D 1.5832 C ₂₃ H ₂₃ ClO ₂	
							ber. (%)	gef. (%)
							C: 75.30	75.18
							H: 6.32	6.51
							Cl: 9.66	9.70
50		C ₂ H ₅	-O-		D	48	¹⁸ n _D 1.5778 C ₂₄ H ₂₅ ClO ₂	
							ber. (%)	gef. (%)
							C: 75.68	75.70
							H: 6.62	6.58
							Cl: 9.31	9.27
51		CH ₃	-O-		C	80	¹⁹ n _D 1.5695 C ₂₃ H ₂₃ FO ₂	
							ber. (%)	gef. (%)
							C: 78.83	78.91
							H: 6.62	6.68
							F: 5.43	5.35

Tabelle I (Fortsetzung)

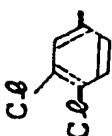
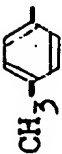
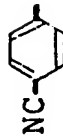
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten		
	Ar	R	Y			B	ber. (%)	gef. (%)
52	 C ₆ H ₃ Cl ₂	C ₂ H ₅	-O-	A	75	¹⁸ _D 1.5828 C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ O ₂	C: 69.40 H: 5.82 Cl: 17.07	69.45 5.76 17.00
53	 CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	-O-	B	73	¹⁸ _D 1.5790 C ₂₅ H ₂₈ O ₂	C: 83.29 H: 7.83	83.34 7.88
54	 NC-C ₆ H ₄	CH ₃	-O-	C	86	²⁰ _D 1.5802 C ₂₄ H ₂₃ NO ₂	C: 80.64 H: 6.48 N: 3.92	80.38 6.35 4.03

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
55		CH ₃ -	-O-	B	77	$n_D^{20.2}$ 1.5732 $C_{25}H_{28}O_3$	ber. (%) gef. (%) C: 79.76 79.97 H: 7.50 7.34
56		CH ₃ -	-O-	F	84	$n_D^{20.0}$ 1.5882 $C_{23}H_{22}O_2$	ber. (%) gef. (%) C: 71.69 71.85 H: 5.76 5.48 O: 18.40 18.65
57		CH ₃ -	-O-	E	82	$n_D^{18.8}$ 1.5678 $C_{26}H_{30}O_3$	ber. (%) gef. (%) C: 79.97 80.16 H: 7.74 7.52

Tabelle I (Fortsetzung)

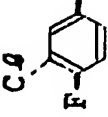
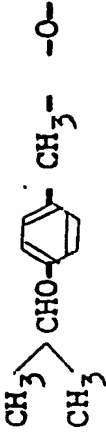
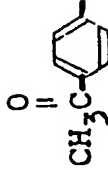
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
58		CH ₃ -	-O-	D	51	n _D ^{20.2} 1.5672 C ₂₃ H ₂₁ ClF ₂ O ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 68.57	68.81
						H: 5.25	5.39
						Cl: 8.80	8.95
						F: 9.43	9.31
59		CH ₃ -	-O-	C	80	n _D ^{18.6} 1.5680 C ₂₆ H ₃₀ O ₃	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 79.97	79.79
						H: 7.74	7.91
60		CH ₃ -	-O-	B	75	n _D ^{20.3} 1.5815 C ₂₅ H ₂₆ O ₃	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 80.18	80.32
						H: 7.00	6.88

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
61		CH ₃ -	-O-	E	85	$n_D^{20.1}$ 1.5753 C ₂₈ H ₃₂ O ₃	80.55 7.89
62		CH ₃ -	-O-	A	64	$n_D^{19.8}$ 1.5572 C ₂₈ H ₃₄ O ₃	80.55 7.89
63		CH ₃ -	-O-	F	81	$n_D^{20.2}$ 1.5683 C ₂₆ H ₃₀ O ₂	80.26 8.31
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 80.35 H: 8.19	80.26 8.31
						C: 83.38 H: 8.07	83.19 7.89

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	Physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
64		CH ₃ -	-O-	E	85	19.7 n _D C ₂₇ H ₃₂ O ₃	1.5590
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 80.16	80.01
						H: 7.97	8.12
65		CH ₃ -	-O-	D	59	19.7 n _D C ₂₃ H ₂₃ IO ₂	1.5996
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 58.24	58.52
						H: 4.89	5.03
						I: 26.76	26.48
66		CH ₃ -	-O-	A	75	19.9 n _D C ₂₅ H ₂₇ BrO ₃	1.5828
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 65.94	66.13
						H: 5.98	6.14
						Br: 17.55	17.36

NACHGEREICHT

3117510

Tabelle I (Fortsetzung)


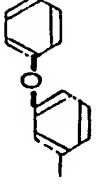
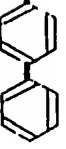
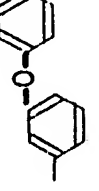

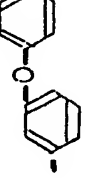
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y	B		ber. (%)	gef. (%)
67		CH ₃ -	-O-		C 84	C ₂₅ H ₂₆ O ₃	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 80.18	80.30
						H: 7.00	6.87
						δCCl ₄ (ppm): 1.26 (s, 6H), 3.30 (s, 2H)	
						4.20-4.72 (m, 4H),	
						6.39-6.68 (m, 1H),	
						6.7-7.4 (m, 13H)	
68		CH ₃ -	-O-		F 82	n _D ²⁰ 19.6	
						C ₂₉ H ₂₈ O ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 85.26	85.44
						H: 6.91	6.79
69		CH ₃ -	-O-		C 85	n _D ^{19.1} 1.5620	
						C ₂₇ H ₃₂ O ₃	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 80.16	80.31
						H: 7.97	8.11

Tabelle I (Fortsetzung)

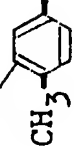
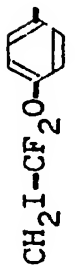
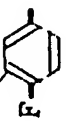
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
70			-O-	E	81	$n_D^{20.0}$ 1.5627 $C_{27}H_{32}O_3$	ber. (%) C: 80.16 H: 7.97 gef. (%) C: 80.03 H: 7.85
71			-O-	F	86	$n_D^{19.8}$ 1.6082 $C_{28}H_{28}O_2$	ber. (%) C: 84.81 H: 7.12 gef. (%) C: 84.55 H: 7.24
72			-O-	A	78	$n_D^{20.1}$ 1.5516 $C_{29}H_{34}O_3$	ber. (%) C: 80.89 H: 7.96 gef. (%) C: 81.13 H: 7.78

88

NACHGEREICHT

3117510

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
73		CH ₃ -	-O-	F	88	n _D ^{20.0} 1.5784 C ₂₄ H ₂₅ ClO ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 75.68	75.84
						H: 6.62	6.41
						Cl: 9.31	9.53
74		CH ₃ -	-O-	A	74	C ₂₅ H ₂₅ IF ₃ O ₃	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 55.77	55.57
						H: 4.68	4.84
						F: 7.06	7.21
						I: 23.57	23.33
						δCCl ₄ (ppm): 1.31(s, 6H), 3.31(s, 2H), 3.7-4.0(m, 2H), 4.33(s, 2H), 6.7-7.5(m, 13H)	
75		CH ₃ -	-O-	D	55	n _D ^{20.3} 1.5772 C ₂₃ H ₂₂ ClFO ₂	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 71.78	71.55
						H: 5.76	5.92
						Cl: 9.21	9.38
						F: 4.94	4.80

3117510

Tabelle I (Fortsetzung)




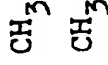
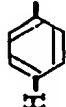

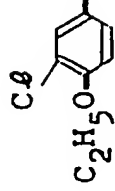


Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
76				B	79	$n_D^{19.7}$ 1.5930 $C_{29}H_{28}O_3$	ber. (%) C: 82.05 H: 6.65 gef. (%) 82.22 6.47
77				C	85	$n_D^{19.7}$ 1.5772 $C_{26}H_{29}FO_2$	ber. (%) C: 79.56 H: 7.45 F: 4.84 gef. (%) 79.73 7.26 4.98
78				F	86	$n_D^{19.6}$ 1.5748 $C_{15}H_{27}C_{60}O_3$	ber. (%) C: 73.07 H: 6.62 C6: 8.63 gef. (%) 73.13 6.81 8.45

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
79		CH ₃ -	-O-	C	83	C ₂₅ H ₂₆ F ₂ O ₃	ber. (%) C: 72.80 H: 6.35 F: 9.21 gef. (%) 72.75 6.53 9.02
						δCCl ₄ (ppm): 1.31 (s, 6H), 1.85 (t, J=13 Hz, 3H), 3.31 (s, 2H), 4.33 (s, 2H), 6.7-7.5 (m, 13H)	
80		CH ₃ -	-O-	A	69	n _D ²⁰ 1.5630 C ₂₅ H ₂₈ O ₃	ber. (%) C: 79.76 H: 7.50 gef. (%) 79.49 7.62
81		CH ₃ -	-O-			n _D ²⁰ 1.5330 C ₂₆ H ₃₀ O ₄	ber. (%) C: 76.82 H: 7.44 gef. (%) 76.58 7.53

NACHGEREICHT

3117510

Tabelle I (Fortsetzung)




Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	$\frac{Y}{B}$			ber. (%)	gef. (%)
82		CH ₃ -	-O-	E	78	$n_D^{19.9}$ 1.5632 C ₂₆ H ₃₀ O ₃	C: 79.97 H: 7.74 δ_{CCl_4} (ppm): 1.09 (t, J=7 Hz, 3H), 1.33 (s, 6H), 3.30-3.52 (m, 4H), 4.39 (s, 4H), 6.7-7.4 (m, 13H)
83		CH ₃ -	-O-			$n_D^{20.2}$ 1.5593 C ₂₅ H ₂₈ O ₄	C: 76.50 H: 7.19
84		CH ₃ -	-O-	C	84	$n_D^{20.1}$ 1.5524 C ₂₇ H ₃₂ O ₃	C: 80.16 H: 7.97

Tabelle I (Fortsetzung)

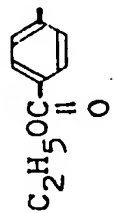
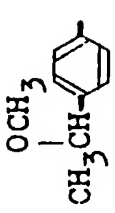
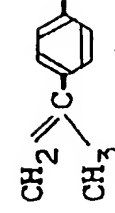
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
85		CH ₃ -	-O-			$n_D^{20.2}$ 1.5660 C ₂₆ H ₂₈ O ₄	gef. (%) C: 77.20 H: 6.98 77.03 7.12
86		CH ₃ -	-O-	C	85	$n_D^{20.0}$ 1.5582 C ₂₆ H ₃₀ O ₃	gef. (%) C: 79.97 H: 7.74 79.82 7.62
87		CH ₃ -	-O-	E	83	$n_D^{20.4}$ 1.5830 C ₂₆ H ₂₈ O ₂	gef. (%) C: 83.83 H: 7.58 83.79 7.73

Tabelle I (Fortsetzung)

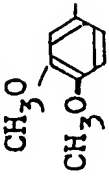
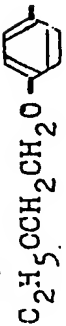
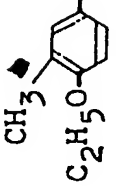
Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
88		CH ₃ -	-O-	C	90	Schmp. 54.6-55.1°C C ₂₅ H ₂₈ O ₄	
89		CH ₃ -	-O-			ber. (%) C: 76.50 H: 7.19 n _D ^{19.7} 1.5587 C ₂₇ H ₃₂ O ₄	gef. (%) 76.68 7.32
90		CH ₃ -	-O-	E	86	20.2 n _D ^{20.2} 1.5688 C ₂₆ H ₃₀ O ₃	ber. (%) C: 77.11 H: 7.67 gef. (%) 77.34 7.49
						ber. (%) C: 79.97 H: 7.74	gef. (%) 80.15 7.63

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			ber. (%)	gef. (%)
91		CH ₃ -	-O-	A	70	$n_D^{19.8}$ 1.5812 $C_{27}H_{30}O_2$	84.15 7.76
92		CH ₃ -	-O-	C	78	$n_D^{19.8}$ 1.5832 $C_{25}H_{23}C_6O_3$	63.09 4.70 22.41
93		CH ₃ -	-O-	E	88	$n_D^{20.3}$ 1.5537 $C_{27}H_{32}O_4$	77.35 7.49

NACHGEFÜHRT

3117516

Tabelle I (Fortsetzung)


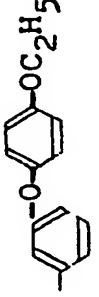

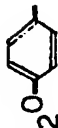
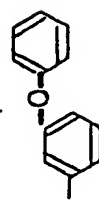
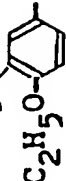
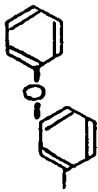
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y			$n_D^{20,1}$	
94		CH ₃ -	-O-	F	77	$n_D^{20,1}$ 1.5749 C ₂₅ H ₂₇ O ₃	
							
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 73.07	73.24
						H: 6.62	6.43
						Ca: 8.63	8.86
						δ_{CCl_4} (ppm): 1.2-1.5 (m, 9H), 3.32 (s, 2H), 3.91 (q, 2H), 4.36 (s, 2H), 6.7-7.4 (m, 12H)	
95		CH ₃ -	-S-	B	79	C ₂₅ H ₂₈ O ₂ S	
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 76.49	76.20
						H: 7.19	7.08
						S: 8.17	8.39
						δ_{CCl_4} (ppm): 1.2-1.5 (m, 9H), 2.54 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 3.88 (q, 2H), 6.7-7.4 (m, 13H)	

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I	Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten
	Ar R Y B			
98	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{O}-$  CH_3- 	C	83	$n_D^{19,9}$ 1.5775 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ber. (%) gef. (%) C: 80.80 80.62 H: 6.78 6.71 Cl: 12.42 12.68
99	CH_3O  CH_3- 	B	84	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$ ber. (%) gef. (%) C: 76.82 76.59 H: 7.44 7.56 δCCl_4 (ppm): 1.2-1.5 (m, 9H), 3.32 (s, 2H), 3.68 (d, 3H), 3.8-4.1 (m, 2H), 4.34 (s, 2H), 6.5-7.4 (m, 12H)

130065/0847

3117510

Tabelle I (Fortsetzung)

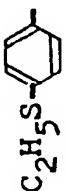
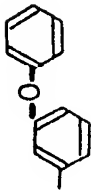
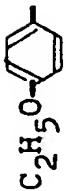
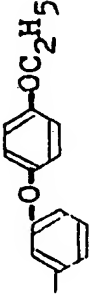
Verbin- dung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeu- te (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
100		CH ₃ -	-O-	F	79	19.6 n _D ²⁰	1.5940 C ₂₅ H ₂₈ O ₂ S
							
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 76.49	76.32
						H: 7.19	7.34
						S: 8.17	8.01
						δCCl ₄ (ppm): 1.1-1.4 (m, 9H),	
						2.79 (q, 2H), 3.33	
						(s, 2H), 4.36 (s, 2H),	
						6.7-7.3 (m, 13H)	
101		CH ₃ -	-O-	F	83	20.7 n _D ²⁰	1.5762 C ₂₇ H ₃₂ O ₄
							
						ber. (%)	gef. (%)
						C: 77.11	77.33
						H: 7.67	7.49
						δCCl ₄ (ppm): 1.2-1.5 (m, 12H),	
						3.32 (s, 2H), 3.8 -	
						4.1 (m, 4H), 4.36	
						(s, 2H), 6.6-7.4	
						(m, 12H)	

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I	Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten
	Ar	R	Y	B
102		CH ₃	-O-	
				$C_{25}H_{25}CO_2$
				ber. (%) gef. (%)
				C: 76.42 76.60
				H: 6.41 6.19
				C ₀ : 9.02 9.35
				δ_{CCl_4} (ppm): 1.34 (s, 6H), 3.38 (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 5.42 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 6.8-7.4 (m, 13H)
103		C ₂ H ₅	-O-	
				$C_{26}H_{30}O_2$
				ber. (%) gef. (%)
				C: 79.97 79.69
				H: 7.74 7.92
				$\delta_{TMS}^{CCl_4}$ (ppm): 0.65 (t, J=8Hz, 3H), 1.2-1.9 (m, 8H), 3.37 (s, 2H), 3.92 (q, J=7Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 6.5-7.4 (m, 13H)

Tabelle I (Fortsetzung)




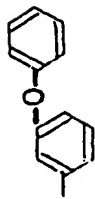
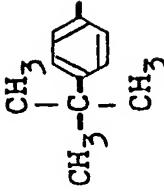


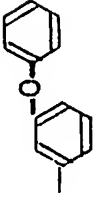
Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungs- verfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
104				A	81	$C_{24}H_{23}F_3O_2S$	ber. (%) gef. (%)
							C: 66.65 66.42 H: 5.36 5.53 F: 13.18 13.05 S: 7.41 7.67
							δ_{CCl_4} (ppm): 1.31(s, 6H), 3.34(s, 2H), 4.38(s, 2H), 6.8-7.3(m, 13H)
105				E	86	$C_{27}H_{32}O_2$	ber. (%) gef. (%)
							$n_D^{20.4}$ 1.5607
							C: 83.46 83.58 H: 8.30 8.41

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
106		CH ₃	-O-			$n_D^{19.7}$ 1.5394 $C_{26}H_{25}F_3O_4$	
107		CH ₃	-O-	D	63	ber. (%) C: 68.11 H: 5.50 F: 12.43	gef. (%) 68.35 5.63 12.22
108		CH ₃	-O-			ber. (%) C: 67.16 H: 5.64 Br: 19.43	gef. (%) 67.42 5.71 19.70
						$n_D^{20.0}$ 1.5742 $C_{25}H_{27}ClO_3$	
						ber. (%) C: 73.07 H: 6.62 Cl: 8.63	gef. (%) 72.74 6.53 8.89

Tabelle I (Fortsetzung)

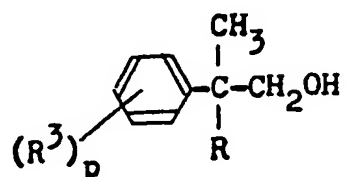
Verbindung	Substituenten in der allgemeinen Formel I			Verätherungsverfahren	Ausbeute (%)	physikalische Daten	
	Ar	R	Y				
109		CH ₃ -	-O-	C	82	$n_D^{19.6}$ 1.5768 C ₂₅ H ₂₈ O ₂	ber. (%) C: 83.30 H: 7.83 gef. (%) 83.14 7.98
110		CH ₃ -	-O-	F	87	C ₂₇ H ₃₀ O ₂	ber. (%) C: 83.90 H: 7.82 gef. (%) 83.09 7.71 δ_{CCl_4} (ppm): 1.09 (t, 3H), 1.34 (s, 6H), 2.46 (q, 2H), 3.36 (s, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.93 (s, 1H), 5.17 (s, 1H), 6.7-7.3 (m, 13H)
111		CH ₃ -	-O-	B	76	C ₂₇ H ₃₀ O ₂	ber. (%) C: 83.90 H: 7.82 gef. (%) 84.07 7.95 δ_{CCl_4} (ppm): 1.34 (s, 6H), 1.77 (d, 3H), 1.97 (s, 3H), 3.36 (s, 2H), 4.37 (s, 2H), 5.71 (q, 1H), 6.7-7.3 (m, 13H)

3117510

Verfahren zur Herstellung von Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln V, VII und IX werden nun im einzelnen unter Bezugnahme auf die folgenden Synthesebeispiele beschrieben.

Synthesebeispiel 24

Eine Verbindung der folgenden Formel

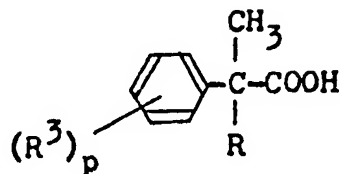


wurde nach folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Ein Gemisch aus 10 g Arylacetonitril, 20 g KOH, 20 g H₂O und 2 g Triäthylbenzylammoniumbromid wurde bei 80 bis 90°C gehalten und Methyljodid in einer Menge von 1,2 Mol pro Mol des Arylacetonitrils dem Gemisch über 1 bis 2 h zuge tropft. Dann wurden dem Gemisch weitere 10 g KOH und 2 g Triäthylbenzylammoniumbromid zugesetzt. Bei der gleichen Temperatur wurde ein gewünschtes Alkylhalogenid in einer Menge von 1,2 Mol pro Mol des Arylacetonitrils dem Gemisch über 1 bis 4 h zuge tropft.

Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Toluol extrahiert. Das gewünschte Dialkylarylacetonitril wurde aus dem Toluolextrakt erhalten.

(2) Das gemäß dem obigen Abschnitt (1) synthetisierte Dialkyl-
arylacetonitril wurde bei 130 bis 150°C mit 50%iger H₂SO₄
oder wässrigem Diäthylenglykol /KOH zu einer
2-Aryl-2-alkylpropionsäure der folgenden Formel hydrolysiert:



Die Eigenschaften der typischen Verbindungen sind
nachfolgend wiedergegeben:

<u>(R³)_p</u>	<u>R</u>	<u>Schmp. (°C)</u>
H	CH ₃ -	75 - 76.5
3-Cl	CH ₃ -	66.5 - 67.5
3,4-Cl ₂	CH ₃ -	93.5 - 94.5
4-CH ₃	CH ₃ -	80 - 81.5
4-Cl	C ₂ H ₅ -	59 - 61.5
4-OCH ₃	CH ₃ -	82.5 - 84

(3) Die in (2) synthetisierte 2-Aryl-2-alkylpropionsäure wurde
in Tetrahydrofuran mit Lithiumaluminiumhydrid zum gewünschten
2-Aryl-2-alkylpropylalkohol reduziert.

Synthesebeispiel 25

2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylalkohol wurde nach folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Zu 16,9 g Chlorbenzol wurden 1,5 g Eisen(III)chlorid gegeben, und Chlorwasserstoffgas wurde 10 min in das Gemisch eingeleitet. Dann wurden 46 g tert.-Butylchlorid dem Gemisch bei 30°C über 1 h zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h bei 30°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck eingeeengt und ergab 25 g 4-tert.-Butylchlorbenzol (Sdp.: 113°C/28 mm Hg).

(2) Zu 25 g 4-tert.-Butylchlorbenzol, nach (1) synthetisiert, wurden 20 g Sulfurylchlorid und eine katalytische Menge Benzoylperoxid gegeben und die Temperatur erhöht und das Gemisch 1 h bei 100°C gehalten. Dann wurde unter vermindertem Druck destilliert, um 17,0 g 2-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-1-chlorpropan zu ergeben (Sdp.: 121-123°C/10 mm Hg).

(3) Zu 100 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden 2,7 g Magnesium (Drehspäne) und eine kleine Menge Jod als Katalysator gegeben, und 20,3 g 2-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-1-chlorpropan wurde dem Gemisch unter Rückfluß über 30 min zugetropft. Das Gemisch wurde weitere 10 h rückflußgekocht. Dann wurde es auf Raumtemperatur gekühlt und Sauerstoffgas 1 h eingeleitet. Darauf wurde es mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung

versetzt und der größte Teil des Tetrahydrofurans unter verminder-
tem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert,
der Toluolextrakt wurde unter vermindertem Druck zu einem rohen
Alkohol eingengt.

Umkristallisieren aus kaltem Hexan lieferte 13,3 g
2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylalkohol (Schmp.: 46-48°C).

Elementaranalyse für $C_{10}H_{13}ClO$:

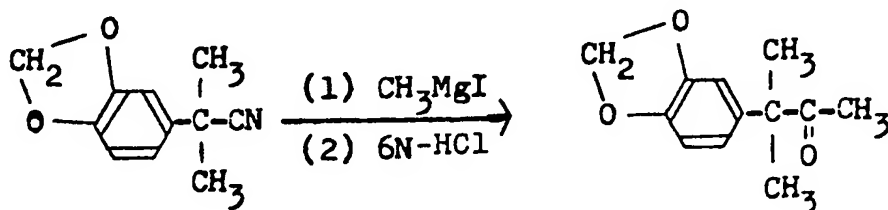
ber.: C = 65,04 %, H = 7,10 %, Cl = 19,20 %

gef.: C = 64,18 %, H = 6,95 %, Cl = 19,16 %

Synthesebeispiel 26

2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropylalkohol
wurde nach den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Die Reaktion erfolgte gemäß folgendem Reaktionsschema:



Im einzelnen wurden 2,7 g Magnesium (Drehspäne) und
eine kleine Menge Jod als Katalysator zu 100 ml trockenem
Äther gegeben und 17 g Methyljodid dem Gemisch allmählich
zugetropft. Dann wurde das Gemisch 30 min rückflußgekocht,
und unter Temperaturerhöhung wurden 100 ml Benzol zugesetzt,
um den Äther durch Benzol zu ersetzen. Darauf wurden 18,9 g

des Ausgangs-Nitrils unter Rückfluß zugetropft. Das Gemisch wurde weitere 3 h rückflußgekocht, dann wurden 20 ml 6 n HCl unter Kühlen über 30 min zugetropft. Darauf wurde die Temperatur erhöht und das Gemisch 7 h rückflußgekocht. Nun wurde auf Raumtemperatur gekühlt, die Benzolschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 19,2 g 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methyl-3-butanon eingengt.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 2970, 2890, 1720, 1495, 1250, 1045, 940, 820

δ CCl_4 (ppm): 1,38 (s, 6 H), 1,85 (s, 3 H), 5,91 (s, 2 H),
6,67 (s, 3 H)

(2) Bei einer Temperatur unter 20°C wurden 12,8 g Brom zu einem Gemisch von 7,4 g Natriumhydroxid, 35 ml Wasser und 10 ml Dioxan getropft. Dann wurde die Temperatur erhöht und bei 90°C wurden 10 g 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methyl-3-butan dem Gemisch allmählich zugesetzt und dieses 2 h bei 90 bis 95°C rückflußgekocht.

Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit einer notwendigen Menge Natriumhydrogensulfit versetzt. Darauf wurde es mit Toluol extrahiert. Die verbleibende wässrige Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 7,5 g 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropionsäure eingengt.

δ CCl₄ (ppm): 1,61 (s, 6 H), 6,03 (s, 2 H), 7,04 (s, 3 H),

(3) In Tetrahydrofuran wurde 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropionsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropylalkohol reduziert.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm⁻¹): 3390, 2960, 1495, 1235, 1040, 940, 810

δ CCl₄ (ppm): 1,25 (s, 6 H), 3,39 (s, 2 H), 5,87 (s, 2 H),
6,6-6,9 (m, 3 H)

Synthesebeispiel 27

2-(4-Difluormethoxyphenyl)-2-methylpropylalkohol wurde nach den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) In 100 ml Acetonitril wurden 18,0 g 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-methyl-2-penten gelöst und 10 g 50%ige NaOH der Lösung zugesetzt. Dann wurde mit dem Einleiten von Difluorchlormethan (Freon 22) bei 60 bis 70°C begonnen. Wenn etwa 60 % des für die Umsetzung erforderlichen Difluorchlormethans eingeleitet waren (etwa 20 min nach dem Beginn des Einleitens), wurden weitere 10 g 50%ige KOH dem Reaktionsgemisch zugesetzt und es wurde weiter eingeleitet. Wenn die etwa 1,5-fache Menge des für die Umsetzung erforderlichen Difluorchlormethans eingeleitet war, wurde das Einleiten beendet. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und in 500 ml Wasser gegossen und das Gemisch mit Toluol extrahiert. Die Toluolschicht wurde

mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene rohe Äther wurde säulenchromatographisch an 200 g Kieselgel (Toluol als Elutionsmittel) gereinigt, um 19,2 g 2,4-Bis(4-difluormethoxyphenyl)-4-methyl-2-penten zu ergeben. Ausbeute 77 %.

$n_D^{20,4}$ 1,5285

(2) In 100 ml Aceton wurden 8,0 g 2,4-Bis(4-difluormethoxyphenyl)-4-methyl-2-penten gelöst und 30 g KMnO_4 der Lösung bei 30°C zugesetzt. Das Gemisch wurde 10 h bei 30°C gerührt, und 20 ml Äthylalkohol wurden unter Kühlen zur Zersetzung des überschüssigen KMnO_4 zugetropft. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde gerührt, und das durch die Umsetzung gebildete Mangan-dioxid wurde abfiltriert und ausreichend mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeengt und verdünnte Salzsäure dem Rückstand zugesetzt und das Gemisch mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde mit einer verdünnten wässrigen Natronlauge versetzt und das Gemisch genügend geschüttelt und die wässrige Lösungsschicht abgetrennt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck zu 4,2 g der gewünschten 2-(4-Difluormethoxyphenyl)-2-methylpropionsäure eingeengt (Schmp. 68,5-69,5°C). Ausbeute 84 %.

δ CCl₄ (ppm): 1,58 (s, 6 H), 6,42 (t, 1 H, J = 7,5 Hz), 7,03
(d, 2 H, JAB = 8,8 Hz), 7,37 (d, 2 H, JAB = 8,8 Hz)
(AB-Typ), 11,76 (breites s, 1 H)

(3) Zu einem Gemisch von 20 ml Tetrahydrofuran und 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid wurde eine Lösung von 2,0 g 2-(4-Difluormethoxyphenyl)-2-methylpropionsäure in 10 ml Tetrahydrofuran bei 40°C getropft. Dann wurde die Temperatur erhöht und das Gemisch 30 min rückflußgekocht.

Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und Äthanol wurde zur Zersetzung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids zugetropft. Darauf wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, um die Zersetzung zu vervollständigen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, und Tetrahydrofuran wurde aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und der Benzolextrakt mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck zu 1,8 g 2-(4-Difluormethoxyphenyl)-2-methylpropylalkohol eingeengt. Ausbeute 96 %.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm⁻¹): 3360, 1510, 1380, 1220, 1185, 1130, 1040, 835

Synthesebeispiel 28

2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbutylalkohol wurde nach den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Ein 300 ml-Kolben wurde mit 16,6 g 4-Fluortoluol, 30,0 g NBS, 0,5 g Benzoylperoxid und 150 ml Tetrachlorkohlenstoff beschickt und das Gemisch 2,0 h rückflußgekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und der gebildete Niederschlag abfiltriert und die restliche CCl_4 -Lösung mit verdünntem Alkali und dann mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 28,8 g rohem 4-Fluorbenzylbromid eingeeengt.

Eine Lösung von 28,8 g des so erhaltenen rohen Bromids in 30 ml Äthanol wurde zu einem Gemisch von 8,8 g NaCN und 9,0 g Wasser bei 70 bis 80°C über 30 min getropft. Das Gemisch wurde 5,0 h bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur gekühlt und in Wasser gegossen. Dann wurden Kieselgur-Filterhilfsmittel (Celite) und Benzol dem Gemisch zugesetzt und dieses gerührt und das Filterhilfsmittel abfiltriert. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 13,2 g rohem 4-Fluorbenzylcyanid eingeeengt.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 2270, 1615, 1520, 1430, 1240, 1170, 825

(2) Ein Kolben wurde mit 12,8 g rohem 4-Fluorbenzylcyanid, 40 g 50%iger NaOH und 2 g Triäthylbenzylammoniumbromid beschickt, und unter Rühren wurden 14 g Methyljodid bei 70°C über 15 min zugetropft.

Das Gemisch wurde 30 min bei 70°C gehalten und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Es wurde in Eiswasser gegossen. Dann wurde mit Benzol extrahiert, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 13,4 g α -Methyl-4-fluorbenzylcyanid eingeengt.

Ein Kolben wurde mit 7,0 g α -Methyl-4-fluorbenzylcyanid, 15 g KOH, 10 g H_2O und 2,0 g Triäthylbenzylammoniumchlorid beschickt, und 10 ml Äthylbromid wurden dem Gemisch unter Rühren bei 80°C über 1 h zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h bei der gleichen Temperatur gehalten. Das weitere Vorgehen erfolgte ebenso, wie oben beschrieben, um 7,9 g rohes α -Äthyl- α -methyl-4-fluorbenzylcyanid zu ergeben.

7,6 g rohes α -Äthyl- α -methyl-4-fluorbenzylcyanid, 20 ml H_2O und 20 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden 5,5 h bei 134 - 137°C rückflußgekocht. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Benzol extrahiert, die Benzollösung mit verdünntem Alkali extrahiert und der erhaltene verdünnte Alkaliextrakt mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und mit Benzol extrahiert, um Verunreinigungen zu entfernen. Dann wurde die wässrige Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf pH 4,6 eingestellt und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 3,8 g 2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbuttersäure eingeengt.

δ CDCl_3 (ppm): 0,85 (t, 3 H, $J = 7$ Hz), 1,55 (s, 3 H), 1,8-2,3 (m, 2 H), 7,0-7,6 (m, 4 H), 11,3 (breites s, 1 H)

(3) Eine Lösung von 3,0 g 2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbuttersäure in 10 ml Tetrahydrofuran wurde zu einem Gemisch von 20 ml Tetrahydrofuran und 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid bei 40°C getropft. Die Temperatur wurde dann erhöht und das Gemisch 30 min rückflußgekocht. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und Äthanol dem Gemisch zugetropft, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu zersetzen. Dann wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, um die Zersetzung zu vervollständigen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und Tetrahydrofuran aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und der Benzolextrakt mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 2,6 g 2-(4-Fluorphenyl)-2-methylbutylalkohol eingeengt.

n_D^{23} 1,5035

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 3360, 1610, 1520, 1240, 1175, 1040, 840

Synthesebeispiel 29

2-(4-Methylthiophenyl)-2-methylpropylalkohol wurde nach den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Synthese von 4-Methylthiobenzylchlorid:

Zu 200 ml 1,2-Dichloräthan wurden 18,2 g Methylal gegeben, und 61,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in der Lösung unter Wasserkühlung gelöst. Dann wurden 24,8 g Thioanisol dem Gemisch bei Raumtemperatur zugetropft und das Gemisch 3 h zwecks Umsetzung gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt, um die Feststoffe zu lösen. Dann wurde das Gemisch mit Benzol extrahiert und der Extrakt mit Wasser und mit einer verdünnten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Dann wurde er über Na_2SO_4 getrocknet und zu 30,7 g eines öligen Rückstands eingeeengt.

(2) Synthese von (4-Methylthiophenyl)acetonitril:

In 12 g Wasser wurden 10,5 g Natriumcyanid gelöst und die Lösung auf 60°C erwärmt. Eine Lösung von 30,7 g des in (1) erhaltenen öligen Produkts in 35 ml Äthanol wurde der obigen Lösung zugetropft und das Gemisch zwecks Umsetzung 4 h rückflußgekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach herkömmlichen Arbeitsweisen nachbehandelt und säulenchromatographisch mit Benzol als Elutionsmittel gereinigt, um 14,7 g (4-Methylthiophenyl)-acetonitril (öliges Produkt) zu ergeben.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 2260, 1500, 1420, 1105, 800

δ CCl_4 (ppm): 2,37 (s, 3 H), 3,56 (s, 2 H), 7,16 (s, 4 H)

(3) Synthese von 1-(4-Methylthiophenyl)-1,1-dimethyl-acetonitril:

Wie im Synthesebeispiel 24-(1) beschrieben wurden 13,9 g des gewünschten Produkts aus 13,1 g (4-Methylthiophenyl)acetonitril hergestellt.

δ CCl₄ (ppm): 1,66 (s, 6 H), 2,45 (s, 3 H), 7,2-7,6 (m, 4 H)

(4) Synthese von 1-(4-Methylthiophenyl)-1-methylpropionsäure:

Zu einem Gemisch von 5,0 g Kaliumhydroxid, 5 g Wasser und 20 ml Diäthylenglykol wurden 3,8 g 1-(4-Methylthiophenyl)-1,1-dimethylacetonitril gegeben und die Umsetzung bei 130 - 140°C über 7 h durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und in Wasser gegossen. Es wurde mit Benzol extrahiert und die verbliebene wässrige Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, worauf ein Niederschlag entstand. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zu 1,9 g fester 1-(4-Methylthiophenyl)-1-methylpropionsäure eingeengt.

δ (Aceton-d₆) (ppm): 1,54 (s, 6 H), 2,43 (s, 3 H), 7,0-7,5 (m, 4 H)

(5) Synthese von 2-(4-Methylthiophenyl)-1-methylpropylalkohol:

Nach herkömmlichen Arbeitsweisen wurden 1,9 g 1-(4-Methylthiophenyl)-1-methylpropionsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1,5 g des gewünschten Alkohols reduziert.

δ CCl₄ (ppm): 1,26 (s, 6 H), 2,39 (s, 3 H), 3,38 (s, 2 H),
7,0 - 7,4 (m, 4 H)

Synthesebeispiel 30

2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylthiol wurde nach
den folgenden Arbeitsweisen synthetisiert:

(1) Synthese von 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropyltosylat:

Zu einem Gemisch aus 10,0 g 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylalkohol und 20 ml Pyridin wurden 10,8g p-Toluolsulfonylchlorid gegeben und das Gemisch 1 h bei 50-55°C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck zu 19,3 g eines weißen, festen Rückstands eingeengt (Schmp. 69-71,5°C).

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 1595, 1480, 1355, 1175, 970, 825

δ CCl₄ (ppm): 1,31 (s, 6 H), 2,44 (s, 3 H), 3,89 (s, 2 H),
7,13 (s, 4 H), 7,18-7,60 [m, 4 H (AB-Typ)]

(2) Synthese von Bis[2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl]-disulfid:

Ein Gemisch aus 13,0 g des in (1) erhaltenen Tosylats, 20,0 g Natriumhydrogensulfid (70%ig rein) und 100 ml 90%igen Äthanol wurde gerührt und 3 h zwecks Umsetzung rückflußgekocht.

Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit Benzol extrahiert und der Benzolextrakt mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 7,9 g eines öligen Rückstands eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem 1:3-Mischlösungsmittel aus Benzol und Hexan gereinigt, um 5,3 g des gewünschten Produkts (ölig) zu ergeben.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 2950, 1500, 1410, 1395, 1380, 1120, 1105,
1020, 830, 755

δ CCl_4 (ppm): 1,31 (s, 6 H), 2,81 (s, 2 H), 7,18 (d, 4 H)

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{S}_2$:

ber.: C = 60,17 %, H = 6,01 %, S = 16,06 %, Cl = 17,76 %

gef.: C = 59,06 %, H = 6,07 %, S = 16,55 %, Cl = 17,56 %

(3) Synthese von 2-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylthiol:

In 25 ml trockenem Äther wurden 0,095 g Lithiumaluminiumhydrid suspendiert, und eine Lösung von 1,0 g Bis[2-(4-chlorphenyl)-2-methylpropyl]disulfid in 10 ml Äther wurde zur Suspension getropft und das Gemisch 2 h rückflußgekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und 15%ige verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck zu 1,0 g eines öligen Rückstandseingeeengt.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ (cm^{-1}): 2965, 2570, 1495, 1405, 1390, 1370, 1105,
1020, 830

δ CCl_4 (ppm): 0,80 (t, 1 H), 1,33 (s, 6 H), 2,68 (d, 2 H),
7,23 (s, 4 H)

Insektenplagen, gegen die das erfindungsgemäße insektizide und akarizide Mittel angewandt werden kann, werden nun beschrieben:

(Wissenschaftlicher Name - übliche Bezeichnung)

1. Hemiptera:

Nephotettix cincticeps Uhler-Green rice leafhopper
Sogata furcifera Horvath-White-backed planthopper
Nilaparvata lugens Stål-Brown planthopper
Delphacodes striatella Fallén-Small brown planthopper
Eurydema rugosum Motschulsky-Cabbage bug
Eysarcoris parvus Uhler-White-spotted spined bug
Halyomorpha mista Uhler-Brown-marmorated stink bug
Lagynotomus elongatus Dallas-Rice stink bug
Nezara viridula Linné-Southern green stink bug
Cletus trigonus Thunberg-Slender rice bug
Stephanitis nashi Esaki et Takeya-Japanese pear lace bug
Stephanitis pyrioides Scott-Azalea lace bug
Psylla pyrisuga Föster-Pear sucker
Psylla mari Schmidberger-Apple sucker
Aleurolobus taonabae Kuwana-Grape whitefly
Dialeurodes citri Ashmead-Citrus whitefly

Trialeurodes vaporariorum Westwood-Greenhouse whitefly
Aphis gossypii Glover-Cotton aphid
Brevicoryne brassicae Linné-Cabbage aphid
Myzus persicae Sulzer-Green peach aphid
Rhopalosiphum maidis Fitch-Corn leaf aphid
Icerya purchasi Maskell-Cotton-cusion scale
Planococcus citri Risso-Citrus mealybug
Unaspis yanonensis Kuwana-Arrowhead scale

2. Lepidoptera:

Canephora asiatica Staudinger-Mulberry bagworm
Acrocercops astaurota Meyrick-Pear bark miner
Lithocolletis ringoniella Matsumura-Apple leaf miner
Plutella maculipennis Curtis-Diamond back moth
Promalactis inopisema Butler-Cotton seed worm
Adoxophyes orana Fischer von Röslerstamm-Smaller tea :
tortrix
Bactra honesta Meyrick-Mat rush worm
Grapholitha glycinivorella Matsumura-Soybean pod borer
Cnaphalocrocis medinalis Guenée-Grass leaf roller
Etiella zinckenella Treitschke-Lima-bean pod borer
Ostrinia furnacalis Hübner-European corn borer
Syllepte derogata Fabricius-Cotton leaf roller
Hyphantria cunea Drury-Fall webworm
Trimeresia miranda Butler-Magpie moth
Lymantria dispar Linné-Gypsy moth

Phalera flavescens Bremer et Grey-Black-marked prominent
Agrotis fucosa Butler-Common cutworm
Heliothis obsoleta Fablicius-Cotton boll worm
Leucania separata Walker-Armworm
Mamestera brassicae Linné-Cabbage armyworm
Plusia nigrisigna Walker-Beetworm
Spodoptera litura Fablicius-Tobacco cutworm
Parnara guttata Bremer et Grey-Rice-plant skipper
Pieris rapae crucivora Boisduval-Common cabbageworm
Chilo suppressalis Walker-Rice stem borer

3. Coleoptera:

Malanotus caudex Candéze-Sweetpotato wireworm
Anthrenus verbasci Linné-Varied carpet beetle
Tenebroides mauritanicus Linné-Cadelle
Lyctus brunneus Stephens-Lyctus powder-post beetle
Epilachna vigintioctomaculata Fablicius-28-Spotted lady beetle
Monochamus alternatus Waterhouse-Japanese pine sawyer
Xylotrechus pyrrhoderus Bates-Grape borer
Aulacophora femoralis Motschulsky-Cucurbit leaf beetle
Oulema oryzae Kuwaymama-Rice leaf beetle
Phyllotreta striolata Fablicius-Striped flea beetle
Callosobruchus chinensis Linné-Azuki bean weevil
Echinocnemis squameus Billberg-Rice plant weevil
Sitophilus oryzae Linné-Small rice weevil

Apoderus erythrogaster Vollenhoven-Small black leaf-cut weevil

Rhynchites heros Roelofs-Peach curculio

Anomala cuprea Hope-Cupreous chafer

Popillia japonica Newman-Japanese beetle

4. Hymenoptera:

Athalia japonica Rohwer-Cabbage sawfly

Arge similis Vollenhoven-Azalea sawfly

Arge pagana Panzer-Rose arge

5. Diptera:

Tipula aino Alexander-Rice crane fly

Culex pipiens fatigans Wiedemann-House mosquito

Aedes aegypti Linné-Yellow-fever mosquito

Asphondylia sp.-Soybean pod gall midge

Hylemya antiqua Meigen-Onion maggot

Hylemya platura Meigen-Seed corn maggot

Musca domestica vicina Macquart-House fly

Dacus cucurbitae Coquillett-Melon fly

Chlorops oryzae Matsumura-Rice stem maggot

Agromyza oryzae Munakata-Rice leaf miner

6. Siphonaptera:

Pulex irritans Linné-Human flea

Xenopsylla cheopis Rothschild-Tropical rat flea

Ctenocephalides canis Curtis-Dog flea

7. Thysanoptera:

Scirtothrips dorsalis Hood-Yellow tea thrips

Thrips tabaci Lindeman-Onion thrips

Chloethrips oryzae Williams-Rice thrips

8. Anoplura:

Pediculus humanus corporis De Geer-Body louse

Phthirus pubis Linné-Crab louse

Haematopinus eurysternus Nitzsh-Short-nosed cattle louse

9. Psocoptera:

Trogium pulsatorium Linné-Flour booklice

Liposcelis bostrychophilus Badonnel-Flattened booklice

10. Orthoptera:

Gryllotalpa africana palisot de Beauvois-African mole cricket

Locusta migratoria danica Linné-Asiatic locust

Oxya japonica Willemse-Short-Winged rice grass hopper

11. Dictyoptera:

Blattella germanica Linné-German cockroach

Periplaneta fuliginosa Servillo-Smoky-brown cockroach

12. Acarina:

Boophilus microplus Canestrini-Bull tick

Hemitarsonemus latus Banks-Broad mite

Panonychus citri McGregor-Citrus red mite

Tetranychus telarius Linné-Carmine mite

Tetranychus urticae Koch-Two-spotted spider mite

Rhizoglyphus echinophus Fumouze et Robin-Bulb mite

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung tatsächlich angewandt wird, kann sie einzeln ohne Einarbeiten anderer Bestandteile verwendet werden. Gewöhnlich jedoch wird, um die Anwendung zu erleichtern, die erfindungsgemäße Verbindung mit einem Träger gemischt, um eine geeignete Zusammenstellung herzustellen, und diese Rezeptur wird je nach Notwendigkeit vor der Anwendung verdünnt. Zur Herstellung einer Zusammenstellung der erfindungsgemäßen Verbindung ist kein besonderer Zustand nötig, aber im Einklang mit dem Fachmann auf dem Gebiet der Herstellung von Landwirtschaftskemikalien bekannten Methoden kann die erfindungsgemäße Verbindung gegebenenfalls zu jeder Art verschiedener Zusammenstellungen hergestellt werden, wie zu emulgierbaren Konzentraten, benetzbaren Pulvern, Staub, Granula, feinen Granula, Ölen, Aerosolen, beim Erwärmen räuchernden Mitteln (Mosquitoschlange und elektrische Brandsätze), Rauchmitteln, wie die Vernebelungsmittel, nicht-erhitzenden Räuchermitteln und giftiger Spezialkost. Diese Zusammenstellungen können je nach den beabsichtigten Zielen verschieden verwendet werden.

Ferner kann eine verstärkte insektizide und akarizide Wirkung durch die Verwendung von zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination erzielt werden. Auch können Mehrzweckmittel mit ausgezeichneten Aktivitäten durch Kombinieren der erfindungsgemäßen Verbindungen mit anderen physiologisch aktiven Substanzen erhalten werden, z.B. mit Allethrin, N-(Chrysanthemoyl - methyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid, 5-

Benzyl-3-furylmethyl-chrysanthemat, 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat, 5-Propargylfurfuryl-chrysanthemat, anderen bekannten Cyclopropan-carbonsäureestern, wie 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carboxylat, 3-Phenoxy- α -cyanobenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carboxylat, 3-Phenoxy- α -cyanobenzyl-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carboxylat, anderen synthetischen Pyresteroiden, wie 3-Phenoxy- α -cyanobenzyl- α -isopropyl-4-chlorphenylacetat und deren Isomere, Pyrethrum-Extrakten, Organophosphat-Insektiziden, wie O,O-Diäthyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazin-6-yl)-phosphorothioat ("Ofunak" der Mitsutoatsu Chemical, Inc.), O,O-Dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)phosphat (DDVP), O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)phosphorothioat, Diazinon, O,O-Dimethyl-O-4-cyanophenylphosphorothioat, O,O-Dimethyl-S-[α -(äthoxycarbonyl)-benzyl]phosphorodithioat, 2-Methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfid und O-Äthyl-O-4-cyanophenyl-phenylphosphonothioat, Carbamat-Insektiziden, wie 1-Naphthyl-N-methylcarbammat (NAC), m-Tolyl-N-methylcarbammat (MTMC), 2-Dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbammat (Pyrimmer), 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat und 2-Iso-propoxyphenyl-N-methylcarbammat, anderen Insektiziden, Akariziden, Fungiziden, Nematiziden, Herbiziden, Pflanzenwuchsregulatoren, Düngern, BT-Mitteln, Insektenhormonen und anderen Landwirtschaftskemikalien.

Ferner sind synergistische Wirkungen durch Kombinieren der erfindungsgemäßen Verbindungen mit diesen physiologisch aktiven Substanzen zu erwarten.

Weiter können die Wirkungen der erfindungsgemäßen Verbindungen durch deren Kombination mit Synergisten für Pyresteroide vervielfacht werden, wie z.B. α -[2-(2-Butoxy-äthoxy)äthoxy]-4,5-methylenedioxy-2-propyltoluol (Piperonyl-butoxid), 1,2-Methylenedioxy-4-[2-(octylsulfonyl)propyl]-benzol (Sulfoxid), 4-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-5-methyl-1,3-dioxan (Safroxan), N-(2-Äthylhexyl)-bicyclo(2,2,1)-hepta-5-en-2,3-dicarboximid (MGK-264), Octachlordipropyläther (S-421) und Isobornyl-thiocyanoacetat (Sarnit).

Wenngleich die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber Licht, Wärme und Oxidation äußerst stabil sind, können Mittel mit stark stabilisierten Aktivitäten durch Mischen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit geeigneten Mengen Antioxidantien oder UV-Absorber erhalten werden, z.B. Phenolderivaten, wie BHT und BHA, Bisphenol-Derivaten, Arylaminen, wie Phenyl- α -naphthylamin, Phenyl- β -naphthylamin und Phenetidin, Aceton-Kondensaten hiervon und Benzophenon-artigen Verbindungen als Stabilisatoren, je nach Notwendigkeit.

In dem insektiziden und akariziden Mittel gemäß der Erfindung ist das oben erwähnte 2-Arylpropyläther- oder -thioäther-Derivat in einer Menge von 0,001 bis 95 Gew.-%, vorzugs-

weise 0,01 bis 50 Gew.-%, eingearbeitet.

Das erfindungsgemäße insektizide und akarizide Mittel wird nachfolgend im einzelnen unter Bezugnahme auf die folgenden Rezepturbeispiele beschrieben, die die Erfindung jedoch keineswegs einschränken.

Alle "Teile" sind auf das Gewicht bezogen, und die erfindungsgemäßen Verbindungen sind mit den in Tabelle 1 genannten Zahlen bezeichnet.

Rezepturbeispiel 1

Ein Gemisch aus 20 Teilen einer Verbindung, ausgewählt unter den Verbindungen 1 bis 111 der Tabelle I (nachfolgend als "erfindungsgemäße Verbindung" bezeichnet), 20 Teilen Sorpol und 60 Teilen Xylol wurde zu einem emulgierbaren Konzentrat gerührt.

Rezepturbeispiel 2

In 10 Teilen Aceton wurde 1 Teil der erfindungsgemäßen Verbindung gelöst, und 99 Teile Staubton wurde der Lösung zugesetzt und das Gemisch zu einem Staub getrocknet.

Rezepturbeispiel 3

Zu 20 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung wurden 5 Teile eines grenzflächenaktiven Mittels gegeben, es wurde ausreichend durchmischt, und 75 Teile Diatomeenerde wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Brechwerk durchmischt, um ein benetzbares Pulver zu ergeben.

Rezepturbeispiel 4

Zu 0,2 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung wurden 2 Teile m-Tolyl-N-methylcarbammat und 0,2 Teile PAP gegeben. Das Gemisch wurde in 10 Teilen Aceton gelöst, und 97,6 Teile Staubton wurden der Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Brechwerk durchmischt und Aceton abgezogen, um einen Staub zu hinterlassen.

Rezepturbeispiel 5

Zu 0,2 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung wurden 2 Teile O,O-Diäthyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazin-6-yl)-phosphorothioat ("Ofunak") und 0,2 Teile PAP gegeben. Das Gemisch wurde in 10 Teilen Aceton gelöst und 97,6 Teile Staubton der Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Brechwerk durchmischt und zu einem Staub getrocknet.

Rezepturbeispiel 6

Zu 0,1 Teil der erfindungsgemäßen Verbindung wurden 0,5 Teile Piperonylbutoxid gegeben und das Gemisch in Kerosin gelöst, so daß die Gesamtmenge 100 Teile betrug, um so eine ölige Lösung zu erhalten.

Rezepturbeispiel 7

Zu einem Gemisch aus 0,5 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung und 5 Teilen O,O-Diäthyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazin-6-yl)-phosphorothioat (Ofunak) wurden 5 Teile Sorpol SM-200 gegeben, und das Gemisch wurde in 89,5 Teilen Xylol zu einem emulgierbaren Konzentrat gelöst.

Rezepturbeispiel 8

Eine durch Mischen von 0,4 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung und 2,0 Teilen Piperonylbutoxid mit 6 Teilen Xylol und 7,6 Teilen desodoriertem Kerosin gebildete Lösung wurde in einen Aerosolbehälter eingefüllt und ein Ventiltteil auf dem Behälter aufgesetzt und 84 Teile eines Treibmittels (verflüssigtes Erdgas) unter Druck über das Ventiltteil eingeführt, um so ein Aerosol zu ergeben.

Rezepturbeispiel 9

In einer geeigneten Menge Chloroform wurden 0,05 g der erfindungsgemäßen Verbindung gelöst und die Lösung gleichförmig auf der Oberfläche einer Asbestmatte mit einer Größe von 2,5 cm x 1,5 cm x 0,3 mm (Dicke) adsorbiert, um so ein beim Erwärmen räucherndes, insektizides Mittel zu bilden, das auf eine Heizplatte aufzubringen ist.

Rezepturbeispiel 10

In 20 ml Methanol wurden 0,5 g der erfindungsgemäßen Verbindung gelöst, und die Lösung wurde durch Rühren mit 99,5 g eines Brandsatzes (3:5:1-Gemisch aus Schachtstaub, Pyrethrummarkpulver und Holzmehl) homogen gemischt. Das Methanol wurde verdunstet, und 150 ml Wasser wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde ausreichend geknetet und die geknetete Masse geformt und zu einer Mosquitoschlange getrocknet.

Rezepturbeispiel 11

Zu einem Gemisch aus 1 Teil der erfindungsgemäßen Verbindung, 3 Teilen O,O-Diäthyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazin-6-yl)-phosphorothioat (Ofunak), 2 Teilen Serogen 7A (Daiichi Kogyo Seiyaku) und 2 Teilen Sunekisu (Sanyo Kokusaku Pulp) wurden 92 Teile Ton und eine angemessene Menge Wasser gegeben und das Gemisch granuliert und zu einem Granulat gesiebt.

Die erfindungsgemäße Verbindung wird bei ihrem praktischen Einsatz gewöhnlich in einer Menge von 1 bis 300 g, vorzugsweise 2 bis 100 g, insbesondere bevorzugt 5 bis 20 g, als aktiver Bestandteil pro 10 Ar angewandt.

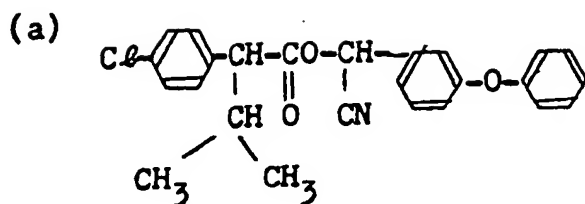
Um zu zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen ausgezeichnete insektizide und akarizide Aktivitäten haben und gegenüber Warmblütern und Fischen sehr wenig toxisch sind, werden nun Testergebnisse beschrieben.

Proben:

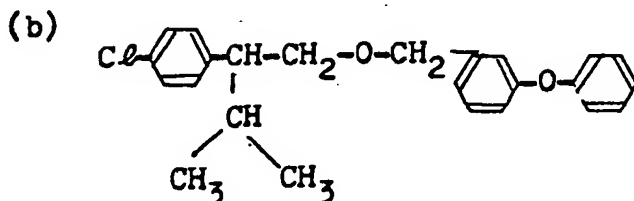
Zu einem Gemisch aus 20 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung und 20 Teilen Sorpol SM-200 (Toho Chemical Industrial Co., Ltd.) wurden 60 Teile Xylol gegeben und das Gemisch genügend durchmischt. Das erhaltene emulgierbare Konzentrat wurde bei einer vorbestimmten Konzentration mit destilliertem Wasser verdünnt und die erhaltene Verdünnung verwendet.

Beim Fisch-Toxizitäts-Test wurde die Testverbindung in Aceton zu einer 1%igen Lösung gelöst und eine vorbestimmte Menge der Lösung verwendet.

Die nachfolgend beschriebenen Verbindungen (a) bis (h) wurden als Vergleichsverbindungen ebenso wie die erfindungsgemäßen Verbindungen getestet.



Diese Verbindung ist bekannt aus Japan Pesticide Information, Nr. 33, 13 (1977).



Diese Verbindung ist aus der US-PS 4 073 812 bekannt.

(c) Pyrethrin

(d) O,O-Diäthyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazin-6-yl)-phosphorothioat (Ofunak)

(e) m-Tolyl-N-methylcarbammat (MTMC)

(f) Mesomyl [S-Methyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetoamidat]

(g) O,O-Dimethyl-O-(2,2-dichlorovinyl)phosphat (DDVP)

(h) Orthoran (O,S-Dimethyl-N-acetylphosphoroamidothiolat)

(i) Permethrin

Test 1 (Wirkung auf die Tabak-Eulenfalterraupe)

Ein emulgierbares Konzentrat einer Testverbindung, hergestellt nach der im Rezepturbeispiel 1 beschriebenen Methode, wurde auf eine Konzentration von 100 oder 20 Tpm verdünnt. Süßkartoffelblätter wurden 10 s in die verdünnte Lösung eingetaucht, luftgetrocknet und in einen Kunststoffbehälter mit einem Durchmesser von 10 cm gebracht. Dann wurden Tabak-Eulenfalterraupen des zweiten Larvenstadiums im Behälter freigelassen. Der Behälter stand still in einer bei 25°C gehaltenen, thermostatisierten Kammer. Nach 24 h wurde die Zahl der getöteten und lebenden Larven gezählt und die Mortalität errechnet. Das erhaltene Ergebnis wurde als Durchschnittswert, erhalten aus der Mortalität, berechnet in drei Testbehältern, ausgedrückt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die in Tabelle I wiedergegebenen Verbindungszahlen bezeichnet.

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle II.

734

- 126 -

3117510

Tabelle II

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
2	100	90
3	100	83
4	100	95
6	100	100
7	100	80
9	100	90
11	100	100
14	100	100
17	100	80
18	100	100
20	100	100
23	100	80
30	100	80
33	100	90
37	100	100
39	100	90
43	100	85
45	100	100
46	100	100
47	100	90
48	100	80
49	100	100

130065/0847

Tabelle II (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>100 T_{pM}</u>	<u>20 T_{pM}</u>
50	100	100
51	100	100
54	100	100
55	100	100
57	100	100
58	100	100
60	100	80
62	100	80
65	100	90
66	100	100
67	100	90
70	100	90
73	100	100
74	100	100
75	100	80
76	100	90
78	100	100
81	100	90
83	100	100
85	100	80
90	100	100
92	100	90

Tabelle II (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
93	100	100
94	100	100
95	100	100
97	100	100
98	100	100
99	100	100
100	100	80
101	100	100
103	100	100
108	100	100
b (Vergleich)	50	0
f (Vergleich)	100	80
h (Vergleich)	70	30

Test 2 (Tabak-Eulenfalter-Larventauchtest)

Eine verdünnte Lösung mit einer Chemikalienkonzentration von 100 oder 20 TpM wurde hergestellt, wie im Test 1 beschrieben.

Tabak-Eulenfalterlarven im zweiten und fünften Stadium wurden 5 s in die verdünnte Lösung getaucht und überschüssige Lösung wurde mit einem Filterpapier entfernt. Dann wurden die Larven in einem Kunststoffbehälter freigelassen, und sie wurden

mit einer künstlichen Diät versorgt. Der Behälter konnte in einer auf 25°C thermostatisierten Kammer stehen. Nach 24 h wurde die Zahl der getöteten und der lebenden Larven gezählt und die Mortalität errechnet. Der Test wurde mit drei Behältern durchgeführt und das Ergebnis als Durchschnittswert ausgedrückt.

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle III.

Tabelle III

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>Larven im 2. Stadium</u>		<u>Larven im 5. Stadium</u>	
	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>
3	90	70	70	60
4	90	90	80	70
6	100	100	100	100
7	100	60	100	50
11	100	90	100	70
18	100	100	100	100
20	100	90	100	80
46	90	80	80	60
48	90	70	70	60
49	100	100	100	100
50	100	100	100	90
55	100	100	100	100
59	100	100	100	100
67	100	100	100	100
74	100	70	80	50

Tabelle III (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>Larven im 2. Stadium</u>		<u>Larven im 5. Stadium</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
79	100	80	90	50
90	100	100	100	90
101	100	100	100	100
b (Vergleich)	0	0	0	0
f	" 100	30	80	0
g	" 50	20	30	10

Test 3 (Einfluß auf resistente und empfindliche grüne Reis-Singzikaden)

Paddy-Reis-Keimlinge (mit 2 bis 3 Blättern) wurden in einem Topf von 5 cm Durchmesser hydroponisch kultiviert. Eine chemische Lösung mit einer Konzentration von 100 oder 20 TpM, hergestellt, wie im Test 1 beschrieben, wurde mit einem Sprühgerät in einer Menge von 3 ml pro Topf angewandt. Die behandelten Keimlinge wurden luftgetrocknet und mit einem Drahtnetz-zylinder überdeckt, und ausgewachsene Weibchen der resistenten grünen Reis-Singzikade (eingefangen bei Nakagawara) und der empfindlichen grünen Reis-Singzikade (eingefangen bei Chigasaki) wurden jeweils in dem Topf in einer Dichte von 10 ausgewachsenen Insekten pro Topf freigelassen. Nach 24 h wurde die Zahl der

getöteten und der lebenden ausgewachsenen Insekten gezählt und die Mortalität errechnet. Der Test erfolgte an drei Töpfen, und der Durchschnittswert wurde errechnet.

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>grüne Reis-Singzikade von Nakagawara</u>		<u>grüne Reis-Singzikade von Chigasaki</u>	
	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>
1	100	100	100	100
2	100	95	100	80
3	100	100	100	100
4	100	70	100	50
5	100	100	100	100
6	100	100	100	100
7	100	100	100	90
9	100	90	100	70
10	100	100	100	100
11	100	100	100	100
13	100	70	100	50
14	100	100	100	100
15	100	90	100	70
16	100	100	100	90
17	100	100	100	100
18	100	100	100	100
19	100	100	100	90

Tabelle IV (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>grüne Reis-Singzikade von Nakagawara</u>		<u>grüne Reis-Singzikade von Chigasaki</u>	
	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>
20	100	80	100	50
21	100	85	100	60
22	100	80	100	50
24	100	70	100	40
25	100	100	100	100
26	100	85	100	60
27	100	70	100	50
28	100	90	100	75
30	100	100	100	100
31	100	100	100	100
32	100	100	100	100
33	100	100	100	100
34	100	100	100	90
35	100	70	100	50
36	100	90	95	70
37	100	70	100	50
38	100	95	100	80
39	100	100	100	100
40	100	70	100	50
41	100	100	100	100
42	100	100	100	95

Tabelle IV (Fortsetzung)

3117510

TestverbindungMortalität (%)

	<u>grüne Reis-Singzikade von Nakagawara</u>		<u>grüne Reis-Singzikade von Chigasaki</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
43	100	100	100	90
44	100	95	100	80
45	100	100	100	100
46	100	80	100	65
47	100	100	100	100
48	100	100	100	100
49	100	100	100	100
50	100	90	100	80
51	100	100	100	100
52	100	90	100	90
53	100	100	100	80
55	100	100	100	100
56	100	100	100	90
57	100	100	100	100
58	100	100	100	100
59	100	100	100	100
60	100	90	100	60
61	100	100	100	100
63	100	100	100	95
65	100	100	100	100

Tabelle IV (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>grüne Reis-Singzikade von Nakagawara</u>		<u>grüne Reis-Singzikade von Chigasaki</u>	
	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>
66	100	100	100	100
68	100	100	100	100
70	100	100	100	100
71	100	100	100	100
72	100	80	100	65
77	100	85	100	70
78	100	100	100	100
82	100	100	100	80
85	100	100	100	100
88	100	80	100	60
90	100	100	100	100
91	100	100	100	100
93	100	100	100	75
94	100	100	100	100
95	100	100	100	100
96	100	90	100	60
97	100	100	100	100
100	100	95	100	80
101	100	100	100	100
103	100	100	100	100
107	100	100	100	100

Tabelle IV (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>			
	<u>grüne Reis-Singzikade</u> <u>von Nakagawara</u>		<u>grüne Reis-Singzikade</u> <u>von Chigasaki</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
108	100	100	100	95
109	100	90	100	70
c (Vergleich)	0	0	0	0
d (Vergleich)	20	10	90	40
e (Vergleich)	0	0	80	20

Test 4 (Einfluß auf den Diamantfalter (Diamond Back Moth))

Kohleblätter wurden in einem Kunststoffbehälter verteilt, und 10 Larven des Diamantfalters im dritten Stadium wurden im Behälter freigelassen.

Eine verdünnte Chemikalienlösung einer Konzentration von 100 oder 20 TpM, hergestellt, wie im Test 1 beschrieben, wurde in einer Menge von 3 ml pro Behälter aus einer Sprühflasche angewandt.

Nach dem Verbreiten der verdünnten Chemikalienlösung wurde der Behälter abgedeckt, und nach 24 h wurde die Zahl der getöteten und der lebenden Larven gezählt und die Mortalität errechnet. Der Test erfolgte an drei Behältern, errechnet wurde der Durchschnittswert.

144
- 146 -

3117510

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle V.

Tabelle V

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>100 TpM</u>	<u>20 TpM</u>
2	100	100
4	100	100
6	100	100
7	100	80
9	100	95
11	100	90
14	100	100
17	100	90
18	100	100
20	100	100
30	100	70
33	100	90
37	100	100
45	100	100
46	100	100
48	100	100
49	100	100
50	100	100
52	100	90
53	100	100
55	100	100

130065/0847

145

- 147 -

NACHBEREICHT

3117510

Tabelle V (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>100 Tpm</u>	<u>20 Tpm</u>
57	100	75
59	100	85
6 2	100	50
64	100	70
66	100	60
67	100	90
71	100	60
73	100	90
78	100	100
84	100	60
90	100	100
94	100	80
99	100	80
101	100	100
104	100	70
b (Vergleich)	30	10
f (Vergleich)	10	0
g (Vergleich)	60	0

130065/0847

Test 5 (Wirkung auf die grüne Pfirsich-Blattlaus)

Auberginen-Keimlinge (mit 3 bis 4 Blättern), in einem Topf gezogen, wurden mit grünen Pfirsich-Blattläusen besetzt, die sich vermehren konnten. Die Zahl der Insekten wurde gezählt. Eine verdünnte Chemikalienlösung mit einer Konzentration von 100 Tpm, hergestellt, wie im Test 1 beschrieben, wurde mit einer Spritzpistole in einer Menge von 10 ml pro Topf aufgebracht. Dann wurde der Topf in ein Gewächshaus gebracht. Nach 24 h wurde die Zahl der lebenden Insekten gezählt und die Mortalität errechnet.

Der Test erfolgte mit drei Töpfen, und der Durchschnittswert wurde errechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgeführt. In dieser Tabelle bezeichnet "A" eine Mortalität über 95 %, "B" eine solche von 80 bis 95 %, "C" eine solche von 50 bis 80 % und "D" eine solche unter 50 %.

Tabelle VI

<u>Testverbindung</u>	<u>Insektizid-Wirkung</u>
1	B
3	A
5	A
6	A
7	A
8	B
9	A

Tabelle (VI) Fortsetzung

<u>Testverbindung</u>	<u>Insektizid-Wirkung</u>
11	A
12	B
14	A
15	B
18	A
20	A
24	A
29	B
39	A
41	A
48	A
49	A
50	A
52	A
53	B
55	A
57	A
59	A
62	B
64	A
69	A
73	A
78	A

Tabelle VI (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Insektizid-Wirkung</u>
86	B
93	A
95	A
96	B
103	A
105	B
b (Vergleich)	D
g (Vergleich)	D
h (Vergleich)	B

Test 6 (Einfluß auf ausgewachsene zweifleckige Blattspinnmilben)

Eine Blattscheibe der weißen Bohne, mit einem Korkbohrer perforiert (15 mm im Durchmesser) wurde auf wasserimprägnierte absorbierende Baumwolle (2 cm x 2 cm) gebracht, und 10 ausgewachsene zweifleckige Blattspinnmilben wurden freigelassen. Eine verdünnte Chemikalienlösung mit einer Konzentration von 100 TpM wurde in einer Menge von 3 ml mit einem Applikator aufgebracht.

Die mit der Blattscheibe belegte absorbierende Baumwolle wurde in eine bei 25°C thermostatisierte Kammer gebracht. Nach 24 h wurde die Zahl der getöteten ausgewachsenen Insekten gezählt und die Mortalität errechnet. Der Test wurde

mit drei Blattscheiben durchgeführt und der Durchschnittswert errechnet. Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle VII.

Tabelle VII

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>
1	100
5	100
6	100
7	100
11	100
16	90
18	100
20	100
25	90
33	95
35	85
41	100
45	100
46	95
47	100
48	100
49	100
50	100
56	80
57	90
59	100
64	100

Tabelle VII (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>
69	60
82	90
90	100
98	100
105	100
b (Vergleich)	20
c (Vergleich)	0
d (Vergleich)	40

Test 7 (Wirkung auf die deutsche Küchenschabe)

Die Bodenfläche einer hohen Petrischale mit einem Durchmesser von 9 cm und einer Höhe von 9 cm wurde mit 50 oder 10 mg/m² einer Testverbindung behandelt und die Schale luftgetrocknet. Um ein Entkommen der ausgewachsenen Insekten aus der Schale zu verhindern, wurde die innere Wandung der Schale mit Butter behandelt. Dann wurden 10 ausgewachsene deutsche Küchenschaben in jeder Schale freigelassen und die Schale in eine auf 25°C thermostatisierte Kammer gebracht. Nach 24 h wurde die Zahl der in Agonie liegenden und getöteten ausgewachsenen Insekten gezählt. Der Test erfolgte mit zwei Schalen und der Durchschnittswert wurde errechnet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle VIII.

151
- 153 -

3117510

Tabelle VIII

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>50 mg/m²</u>	<u>10 mg/m²</u>
1	100	100
5	100	80
6	100	100
7	100	100
9	100	100
11	100	100
14	100	100
17	100	100
18	100	100
22	100	90
31	100	100
38	100	90
39	100	90
41	100	100
43	100	100
45	100	100
47	100	90
48	100	100
49	100	100
50	100	100
52	100	90
55	100	100

130065/0847

Tabelle VIII (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Mortalität (%)</u>	
	<u>50 mg/m²</u>	<u>10 mg/m²</u>
59	100	100
61	100	70
65	100	90
67	100	100
73	100	100
74	100	100
79	100	100
90	100	90
93	100	100
104	100	90
109	100	100
d (Vergleich)	100	50
g (Vergleich)	100	40

Test 8 (Fisch-Toxizität)

Ein Wasserbehälter mit einer Breite von 60 cm, einer Länge von 30 cm und einer Höhe von 40 cm wurde mit Wasser gefüllt, und 10 Jährlingskarpfen mit einer Körperlänge von etwa 5 cm wurden in den Behälter gesetzt und konnten sich an die Behälterumgebung gewöhnen. Eine Testverbindung wurde angewandt, so daß die Konzentration im Wasser 10, 1 oder 0,1 Tpm betrug. Nach 48 h wurde die Zahl der getöteten und lebenden Karpfen gezählt und der Einfluß auf die Fische untersucht. Die erhal-

tenen Ergebnisse zeigt Tabelle IX.

Tabelle IX

<u>Testverbindung</u>	<u>Fisch-Toxizität, TLm₄₈ (TpM) *</u>
1	> 10
2	> 1
4	> 10
6	> 10
7	> 10
8	> 10
11	0,01 - 0,05
12	> 10
13	> 10
15	> 10
19	> 10
20	> 10
21	> 10
22	> 10
23	> 1
24	> 10
29	> 10
30	> 1
31	> 10
33	> 10
35	> 10

Tabelle IX (Fortsetzung)

<u>Testverbindung</u>	<u>Fisch-Toxizität, TL_m₄₈ (TpM) *</u>
37	>10
41	>10
45	> 1
46	>10
47	>10
48	>10
49	>10
50	>10
51	> 1
52	>10
53	>10
55	> 0,1
62	> 1
69	> 1
73	>10
105	> 1
107	> 1
Vergleich (a)	< 0,005
Vergleich (i)	< 0,005

Anmerkung:

* Die Chemikalienkonzentration, bei der die Hälfte der Testfische innerhalb 48 h getötet wurde.

Test 9 (Toxizitätstest)

Eine vorbestimmte Menge einer Lösung oder Suspension einer Testverbindung in Maisöl wurde männlichen Mäusen mit einem Körpergewicht von 19 bis 23 g oral verabreicht (0,2 ml pro 10 g Körpergewicht). Nach 7 Tagen wurde die Zahl der getöteten Mäuse gezählt und der Einfluß auf die Mäuse untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle X.

Tabelle X

<u>Testverbindung</u>	<u>Akute Toxizität bei oraler Verabreichung, LD₅₀* (mg/kg)</u>
Verbindungen 1 bis 111	>500
Vergleichsverbindung (a)	260
Vergleichsverbindung (c)	340
Vergleichsverbindung (e)	220
Vergleichsverbindung (f)	28

Anmerkung:

* Die Menge der chemischen Verbindung, die die Hälfte der Testtiere tötet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.